ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JANVIER 1913.

PRÉSIDENCE DE M. F. GUYON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MINÉRALOGIE. — *Sur la constitution minéralogique et chimique des laves des volcans du centre de Madagascar.* Note de M. **A. Lacroix**.

Dans deux Notes antérieures [1] j'ai exposé le résultat de mes observations sur la constitution des massifs volcaniques principaux du centre de Madagascar, l'Ankaratra et l'Itasy, puis indiqué sommairement la nature de leurs produits et leur chronologie relative.

Il me reste à préciser la composition de ces laves et à discuter les indications qu'elles fournissent sur les relations de ces deux centres volcaniques voisins. Une fois l'étude minéralogique de ces laves effectuée, j'ai choisi l'échantillon le plus représentatif de chaque type, dont l'analyse a été effectuée par M. Boiteau.

Ankaratra.

Les éruptions ont débuté par un véritable déluge de laves basaltiques ayant couvert tout l'espace que devait occuper le massif. A cette période du plus grand Ankaratra ont succédé des éruptions localisées, qui ont fourni quelques coulées et beaucoup de dômes de laves leucocrates (*trachytes*, *phonolites*, *rhyolite*), puis des épanchements de laves à facies basaltique, de *néphélinites à olivine* d'abord, puis de basaltes feldspathiques.

Je donne ci-après, en deux séries, les analyses de ces diverses roches

---

[1] *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 313 et 476.

ordonnées par groupes chimico-minéralogiques et, dans chacun de ceux-ci, par ordre décroissant de silice.

Série leucocrate. — A[1] rhyolite d'Ampisarakisoa; A[2] trachyte à biotite et sanidine des bords du Sahatsio, au nord d'Antsirabé; A[3] trachyte à biotite d'Ambohivorona; A[4] trachyte à hornblende du ravin entre le Tsiafakafo et le Tsiafakafokely; A[5] trachyte à ægyrine de Marovitsika; A[6] trachyte phonolitique passant à phonolite d'Iliazadramosa; A[7] phonolite du Tsiafakafokely; A[8] trachyte phonolitique de Bongatsana.

	A[1].	A[2].	A[3].	A[4].	A[5].	A[6].	A[7].	A[8].
SiO^2	71,45	68,34	63,08	58,39	68,28	60,95	60,81	59,49
Al^2O^3	12,97	16,91	19,22	18,11	17,08	19,50	18,73	17,17
Fe^2O^3	1,98	1,89	1,99	2,55	1,58	1,85	2,60	2,27
FeO	0,53	0,25	0,73	2,65	1,03	1,19	2,37	3,33
MgO	0,44	0,44	0,36	1,11	0,14	0,15	0,42	1,12
CaO	1,51	1,71	2,09	3,90	0,26	1,88	1,52	2,62
Na^2O	3,81	4,65	5,76	6,24	5,68	7,17	7,76	6,48
K^2O	3,53	5,01	4,26	3,74	4,62	5,20	4,69	5,26
TiO^2	0,47	0,56	0,94	1,18	0,23	0,42	0,15	0,59
P^2O^5	0,29	0,17	0,42	0,30	0,10	0,08	0,11	0,38
H^2O à 110°	1,74	0,06	0,64	0,57	0,41	0,16	0,16	0,37
H^2O au rouge	0,89	»	0,58	0,94	0,12	1,07	0,31	0,57
	99,61	99,99	100,07	99,68	100,13	99,80 (¹)	99,63	99,65
	I.4.2.3. Toscanose.		I.5.2.4. Lauriskose.	II.5.2.4. Akérose.	I.4.1.4. Kallerudose.	I.5.1.4. Nordmarkose.		II.5.1.4. Umptekose.

La caractéristique de ces roches de couleur claire, dont la teneur en silice oscille entre 71 pour 100 et 58 pour 100, consiste dans leur nature dosodique; le rapport moléculaire $\frac{K^2O}{Na^2O}$ ne varie qu'entre 0,39 (A[4]) et 0,53 (A[5] et A[8]), avec seulement deux exceptions sodipotassiques, s'éloignant peu du groupe précédent et dans lesquelles le rapport est 0,61 [la limite des deux subrangs est 0,60 (A[1]) et 0,72 (A[2])]. Cette dernière roche est la seule dans laquelle la potassse est pondéralement un peu supérieure à la soude.

Parmi ces roches leucocrates, il faut distinguer deux groupes : l'un comprend la rhyolite à hornblende A[1], les trachytes à biotite (A[2] et A[3]) ou à hornblende (A[4]), dont quelques-uns (A[2]) sont en outre riches en gros

(¹) Y compris Cl 0,15; SO^3 0,03.

phénocristaux de sanidine comparables à ceux des trachytes du Mont-Dore; certaines de ces roches sont assez quartzifères.

Le second groupe renferme des roches très pauvres en chaux (A^5), ressemblant à des aplites à grain fin; riches en anorthose, elles renferment du quartz, de la riebeckite et de l'ægyrine. Plus fréquentes sont les roches à délit phonolitique; ce sont des trachytes sans feldspathoïdes (A^8), des trachytes phonolitiques pauvres en néphéline (A^6) ou de véritable phonolites (A^7); toutes renferment des microlites de pyroxène, qui, suivant la teneur en chaux de la roche, est de l'augite ægyrinique (A^7) ou de l'augite verte (A^8).

Série basaltique. — B^1, basalte à grain fin de Taniankatsaka; B^2, labradorite d'Ambohibaho; B^3, labradorite d'Ambodinapahitra; B^4, basalte doléritique du pied d'Inanobé; B^5 scorie basaltique du Tritriva (analyse de MM. Duparc, Wunder et Sabot); B^6 basalte de Soanindravina; B^7 basalte des bords de la Katsaoka; B^8 basalte à gros phénocristaux de plagioclase du ravin entre le Tsiafakafo et le Tsiafakafokely; B^9 téphrite entre le Tsiafakafo et le Tsiafajavona; B^{10} néphélinite à mélilite du Laona; B^{11} néphélinite du sommet du Tsiafajavona.

	B^1.	B^2.	B^3.	B^4.	B^5.	B^6.	B^7.	B^8.	B^9.	B^{10}.	B^{11}.
SiO^2	51,38	48,76	46,62	46,38	49,02	47,22	43,39	43,09	42,61	39,02	38,74
Al^2O^3	16,07	19,57	19,02	16,49	14,75	15,21	13,86	16,46	12,08	11,05	11,30
Fe^2O^3	3,93	4,23	5,36	3,29	3,28	3,99	2,71	4,59	4,12	3,52	4,28
FeO	6,19	4,69	5,12	8,83	6,81	6,55	9,54	6,18	7,73 (1)	6,65	7,71
MgO	4,98	3,06	3,66	5,39	8,52	7,37	9,82	8,34	10,60	14,33	11,97
CaO	6,34	7,70	8,68	8,97	9,61	8,49	11,98	12,87	13,36	15,30	14,43
Na^2O	4,60	3,95	3,78	2,81	3,06	3,29	2,23	1,36	2,78	2,24	3,02
K^2O	2,20	2,69	2,08	2,01	1,56	2,18	1,14	0,82	1,98	1,38	1,92
TiO^2	2,83	2,36	2,70	3,77	2,35	2,60	3,42	3,31	3,64	3,31	3,30
P^2O^5	0,78	0,15	0,22	0,75	0,60	0,41	0,58	0,39	0,73	1,23	1,77
H^2O à 110°	0,22	0,78	0,85	0,33	0,32	0,56	0,20	1,04	0,17	0,36	0,60
H^2O au rouge	0,69	1,75	1,55	0,80		1,88	1,55	1,47	0,54	1,75	1,28
	100,21	99,69	99,64	99,82	101,68	99,75	100,16	99,92	100,34	100,14	100,32
	II.5.3.4 Andose.				III.5.3.4 Camptonose.		III.5.4 (4-5) Auvergnose.		III.6.3.4 Limburgose.	IV.2(3).1(2).2 Uvaldose.	

Cette série s'étend, au point de vue minéralogique, de labradorites et de

(1) Y compris 0,25 de MnO.

basaltes très feldspathiques à des néphélinites à olivine très mélanocrates, renfermant parfois de la mélilite et de la perowskite. Quand on l'ordonne, comme je l'ai fait plus haut, par ordre décroissant de silice, elle se montre continue, à deux exceptions près; celle qui concerne B^5, c'est-à-dire la scorie du Tritriva, est probablement accidentelle et due aux nombreuses enclaves de quartz, qui se distinguent même à l'œil nu. Quant à B^8, c'est une roche spécialement riche en plagioclases; à ce point de vue, elle contraste avec le type le plus voisin (B^7), ne renfermant que quelques microlites de feldspath. Ces différences minéralogiques sont la conséquence de la teneur plus grande en alumine et en chaux, moindre en alcalis de la première de ces roches.

Les néphélinites à olivine constituent l'aboutissant le plus basique, le plus mélanocrate, d'une série de basaltes feldspathiques à caractère alcalin très net, mais ne renfermant pas de néphéline à cause de leur teneur trop élevée en silice; la téphrite (B^9) est à tous égards un terme de transition. Le basalte (B^8), franchement subalcalin, tranche au milieu de cette série.

Le rôle joué par ces néphélinites aidera à comprendre l'existence de ce type pétrographique dans divers points de l'île [extrême Sud; côte Est (Mahanoro, environs de Vatomandry), etc.], dans lesquels la majorité des roches éruptives est subalcaline.

La considération de l'autre extrémité, la moins basique, B^1 à B^4 de la série, fait voir que les grandes différences minéralogiques et structurelles qu'on y observe (labradorites sans olivine et basaltes; toutes les structures entre les types très peu cristallins et des roches ophitiques comparables à des diabases) sont beaucoup plus sous la dépendance des conditions physiques dans lesquelles s'est effectuée la consolidation du magma que sous celle de différences systématiques de composition chimique.

En résumé, la caractéristique des laves du massif de l'Ankaratra est de constituer une série pétrographique alcaline à caractère essentiellement dosodique, série qui, au point de vue minéralogique, ne renferme de types à néphéline qu'au voisinage de son extrémité la plus acide, ainsi que dans ses termes les plus basiques. Ces roches à feldspathoïdes encadrent non seulement des types alcalins, sans néphéline, mais aussi quelques types subalcalins.

On voit, en outre, qu'il est légitime de considérer, comme je l'ai fait, le petit massif du Vontovorona, isolé du massif principal de l'Ankaratra, comme une dépendance de celui-ci; les roches qui en proviennent, trachytiques (A^6) ou basaltiques (B^1 et B^6), s'intercalent, en effet, au point de

vue chimique, dans les roches de l'Ankaratra proprement dit et correspondent, en outre strictement, à des types représentés dans celui-ci.

Itasy.

Les types observés sont les suivants :

Série leucocrate. — C^1 phonolite du Kitia; C^2 trachyte de l'Andranonatoa (type dominant).

Série basaltique. — C^3 andésite à haüyne du Kasige; C^4 labradorite très feldspathique d'Antsahondra; C^5 limburgite d'Andranonatoa. Basaltes limburgitiques : C^6 de l'ouest d'Ankidona; C^7 N. du Mazy; C^8 d'Ambohimahala.

	C^1.	C^2.	C^3.	C^4.	C^5.	C^6.	C^7.	C^8.
SiO^2.......	60,30	56,90	47,34	43,40	41,12	42,12	40,92	41,00
Al^2O^3......	20,62	19,24	16,28	15,29	11,65	12,24	11,85	10,41
Fe^2O^3......	1,53	3,57	5,82	6,65	7,29	5,71	5,72	11,42
FeO	0,51	0,78 }	4,89	7,11	7,16	7,83	8,89 }	
MnO.......	0,20	0,20 }						7,44
MgO.......	0,19	0,84	3,51	4,95	7,78	0,15	0,25 }	
CaO	1,49	4,71	9,50	11,23	12,07	8,43	8,12	8,07
Na^2O	8,06	5,98	4,89	3,74	2,56	11,97	12,23	11,66
K^2O	5,64	4,99	3,34	2,78	2,14	2,59	2,18	2,86
TiO^2.......	0,25	1,40	2,83	3,90	6,38	2,56	2,18	2,57
P^2O^5.......	0,08	0,25	1,01	1,14	0,92	4,95	5,43	3,76
H^2O à 110°..	0,12	0,15	0,12 }	0,09	{ 0,38	0,80	0,98	0,20
H^2O au rouge	0,31	0,57	0,20 }		{ 0,70	{ 0,25	0,20 }	0,41
						{ 0,51	0,75 }	
Cl	0,31	»	»	»	»	»	»	»
SO^3........	0,18	»	0,43	»	»	»	«	»
	99,79	99,58	100,20	99,78	100,18	100,11	99,70	99,80
	I.5.1.4	II.5.2.4	II.6.2.4	III.6.3.4		III.6.3.3		IV.2(1).1(2).
	Nordmarkose.	Akérose.	Essexose.	Limburgose.		Ourose.		Yamaskose.

Dans leurs caractéristiques générales, toutes ces roches présentent une grande analogie avec celles de l'Ankaratra, sans qu'il soit possible toutefois d'identifier leur ensemble. Elles sont aussi dosodiques, mais en général le rapport $\frac{K^2}{Na^2O}$ est un peu plus élevé. Il existe aussi des types sodipotassiques $\left[\frac{K^2}{Na^2O}\ 0{,}61\ (C^8)\ \text{à}\ 0{,}67\ (C^6)\right]$ mais ceux-ci, au lieu de constituer, comme dans l'Ankaratra, des roches leucocrates, sont localisés à l'extrémité la plus basique de la série.

En définitive, tout en renfermant une quantité analogue de soude, les roches de l'Itasy sont en général plus potassiques que celles de l'Ankaratra. Sous cette réserve, la phonolite du Kitia est comparable à celles du Tsiafakafokely; le trachyte à augite de l'Andranonatoa au trachyte à hornblende du Tsiafakafokely. Il existe de même une grande analogie chimique entre la téphrite du Tsiafakafo et les deux limburgoses (C^4 et C^5) de l'Itasy, qui ont cependant une composition minéralogique différente. On peut relever entre ces deux dernières roches des différences minéralogiques et chimiques de l'ordre de celles indiquées plus haut entre B^8 et B^7.

Mais en outre de ces analogies, le massif de l'Itasy présente des types pétrographiques spéciaux, l'andésite à haüyne du Kasige et de quelques autres gisements, les limburgistes passent à des basaltes (C^6 et C^8), dans lesquels la teneur en silice est suffisamment basse et celle en potasse assez élevée pour permettre l'apparition d'un peu de leucite, tandis que la néphéline reste caractésistique des roches les plus basiques de l'Ankaratra.

En résumé, les matériaux qui ont alimenté ces deux centres volcaniques sont analogues, mais non pas identiques. Ils ont été fournis par des magmas parents, mais non par le même magma et s'ils ont évolué dans le même sens : roches basaltiques feldspathiques au début, roches trachytiques et phonolitiques, puis roches basiques alcalines, l'évolution a été poussée plus loin dans le massif de l'Ankaratra, où des laves basaltiques feldspathiques ont fait une réapparition avant l'extinction définitive de l'activité éruptive.

Cette constatation fournit une réponse à une question que j'avais posée dans une de mes Notes précédentes.

En présence de l'égale fraîcheur des cônes à cratère et des cheires de laves noires de l'Itasy et du sud de l'Ankaratra (environs d'Antsirabé et de Betafo), je m'étais demandé s'il ne fallait pas identifier ces volcans, aussi bien au point de vue de leur composition que de leur âge très récent.

On vient de voir qu'il n'en est rien. Ces volcans ont été indépendants les uns des autres, puisque dans l'Itasy les laves qu'ils ont émises sont les types les plus spécialisés (andésites à haüyne, limburgites à tendance leucitique avec un seul exemple de trachyte), alors que dans le sud de l'Ankaratra on trouve uniquement des basaltes feldspathiques de type banal.

De même, il n'est pas possible de rattacher directement au massif de l'Itasy les quelques volcans clairsemés plus au Nord dans le Valalafotsy, aux environs de Fénérive; leurs laves sont des néphélinites à olivine, comparables à celles de l'Ankaratra.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la stabilité adiabatique de l'équilibre.* Note de M. **Pierre Duhem**.

Soient $\mathfrak{U}$ l'énergie interne d'un système normalement défini, $\mathfrak{S}$ l'entropie du même système, Ω le potentiel des actions extérieures. Soit E_0 un état du système où les quantités considérées ont des valeurs $\mathfrak{U}_0$, $\mathfrak{S}_0$, Ω_0.

1° *Si* $\mathfrak{S}_0$ *est un maximum parmi les valeurs que prend l'entropie des divers états où la somme* $(\mathfrak{U}+\Omega)$ *est égale à* $(\mathfrak{U}_0+\Omega_0)$, *pour le système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, l'état* E_0 *est un état d'équilibre stable;*

2° *Si* $(\mathfrak{U}_0+\Omega_0)$ *est un minimum parmi les valeurs que prend la somme* $(\mathfrak{U}+\Omega)$ *relative aux divers états où l'entropie* $\mathfrak{S}$ *a la valeur* $\mathfrak{S}_0$, *pour le système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, l'état* E_0 *est un état d'équilibre stable.*

A quelques variantes près, ces deux théorèmes ont été énoncés par Gibbs au début de son Mémoire *On the equilibrium of heterogeneous substances;* mais les brèves considérations dont il les accompagne sont fort loin de constituer une véritable démonstration. On en peut dire autant de ce que G. Robin, en sa *Thermodynamique générale* (p. 145) a écrit au sujet du premier de ces théorèmes.

Ce premier théorème, nous l'avons démontré dans notre *Traité d'Énergétique* (t. II, p. 315-323), mais en le restreignant aux systèmes dénués d'inertie; récemment, M. É. Jouguet a prouvé [1] que cette restriction était inutile et pouvait être supprimée.

L'ingénieuse démonstration de M. Jouguet considère un système formé d'un nombre limité de parties dont chacune est portée à une température uniforme. Pour l'étendre à un système sur lequel la température affecte une distribution continue, il faut lui faire subir une modification assez profonde; c'est cette modification que nous voudrions indiquer ici.

Nous userons de trois lemmes :

Premier lemme. — *Si* $\mathfrak{S}$ *est au plus égal à* $\mathfrak{S}_0$ *en tout état* ε *où*

$$\mathfrak{U}+\Omega=\mathfrak{U}_0+\Omega_0,$$

[1] É. Jouguet, *Sur la stabilité de l'équilibre d'un système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur* (*Comptes rendus*, t. 155, décembre 1912, p. 1493).

$\mathfrak{S}$ *est assurément inférieur à* $\mathfrak{S}_0$ *en tout état* E *où* $(\mathfrak{U} + \Omega)$ *est inférieur à* $(\mathfrak{U}_0 + \Omega_0)$.

Prenons, en effet, un tel état E ; sans changer l'état abstraction faite des températures, faisons, en tout point, croître la température $\mathfrak{I}$ d'une même quantité τ donnée par l'égalité

$$\int\int_{\mathfrak{I}}^{\mathfrak{I}+\tau} \gamma\, d\mathfrak{I}\, dm = \mathfrak{U}_0 + \Omega_0 - \mathfrak{U} - \Omega,$$

où dm est une masse élémentaire du système et γ la chaleur spécifique normale de cette masse. γ étant positif, en vertu du postulat de Helmholtz, τ est assurément positif.

Soit E′ le nouvel état ; en cet état, le potentiel externe a gardé même valeur Ω qu'en l'état E, tandis que l'énergie interne est devenue

$$\mathfrak{U}' = \mathfrak{U} + \int\int_{\mathfrak{I}}^{\mathfrak{I}+\tau} \gamma\, d\mathfrak{I}\, dm,$$

en sorte que l'on a $\mathfrak{U}' + \Omega = \mathfrak{U}_0 + \Omega_0$ et que l'état E′ est un état ε. On doit donc avoir $\mathfrak{S}' \leqq \mathfrak{S}_0$. Mais, d'autre part,

$$\mathfrak{S}' = \mathfrak{S} + \int\int_{\mathfrak{I}}^{\mathfrak{I}+\tau} \frac{\gamma}{F(\mathfrak{I})} d\mathfrak{I}\, dm,$$

où $F(\mathfrak{I})$ est la température absolue. On a donc sûrement $\mathfrak{S} < \mathfrak{S}_0$.

C. Q. F. D.

Second lemme. — *Si* $(\mathfrak{U} + \Omega)$ *est au moins égal à* $(\mathfrak{U}_0 + \Omega_0)$ *en tout état où* $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_0$, $(\mathfrak{U} + \Omega)$ *surpasse certainement* $(\mathfrak{U}_0 + \Omega_0)$ *en tout état où* $\mathfrak{S}$ *surpasse* $\mathfrak{S}_0$.

La démonstration de ce lemme est toute semblable à celle du précédent.

Troisième lemme. — *Si* $\mathfrak{S}$ *est inférieur à* $\mathfrak{S}_0$ *pour tout état* ε *où*

$$\mathfrak{U} + \Omega = \mathfrak{U}_0 + \Omega_0,$$

$(\mathfrak{U}' + \Omega')$ *est supérieur à* $(\mathfrak{U}_0 + \Omega_0)$ *pour tout état* ε' *où* $\mathfrak{S}' = \mathfrak{S}_0$.

Prenons, en effet, un état ε' et, sans rien changer à l'état, abstraction faite des températures, faisons, en tout point, croître la température $\mathfrak{I}$

d'une même quantité τ donnée par l'égalité

$$(1) \qquad \iint_{\mathfrak{I}}^{\mathfrak{I}+\tau} \gamma \, d\mathfrak{I} \, dm = \mathfrak{U}_0 + \Omega_0 - \mathfrak{U}' - \Omega'.$$

Soit ε'' le nouvel état. Nous aurons $\Omega'' = \Omega'$ et

$$\mathfrak{U}'' = \mathfrak{U}' + \iint_{\mathfrak{I}}^{\mathfrak{I}+\tau} \gamma \, d\mathfrak{I} \, dm,$$

en sorte que l'égalité (1) nous donnera $\mathfrak{U}'' + \Omega'' = \mathfrak{U}_0 + \Omega_0$; l'état ε'' sera un état ε; $\mathfrak{S}''$ sera inférieur à $\mathfrak{S}_0$; mais, d'autre part, $\mathfrak{S}' = \mathfrak{S}_0$, et

$$\mathfrak{S}'' = \mathfrak{S}' + \iint_{\mathfrak{I}}^{\mathfrak{I}+\tau} \frac{\gamma}{F(\mathfrak{I})} d\mathfrak{I} \, dm.$$

On a donc

$$\iint_{\mathfrak{I}}^{\mathfrak{I}+\tau} \frac{\gamma}{F(\mathfrak{I})} d\mathfrak{I} \, dm < 0.$$

Cette inégalité exige que τ soit négatif. L'égalité (1) donne alors

$$\mathfrak{U}' + \Omega' > \mathfrak{U}_0 + \Omega_0.$$

C. Q. F. D.

Réciproquement : *Si* $(\mathfrak{U}' + \Omega')$ *est supérieur à* $(\mathfrak{U}_0 + \Omega_0)$ *pour tout état* ε' *où* $\mathfrak{S}' = \mathfrak{S}_0$, $\mathfrak{S}$ *est inférieur à* $\mathfrak{S}_0$ *pour tout état* ε *où* $\mathfrak{U} + \Omega = \mathfrak{U}_0 + \Omega_0$.

Cette réciproque se démontre par un raisonnement analogue à celui qui établit la proposition directe.

Soit maintenant un système, doué ou dénué d'inertie, dont $\mathfrak{T}$ est la force vive; sur ce système, la chaleur se propage exclusivement par conductibilité; il est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur. *Si* $\mathfrak{S}_0$ *est un maximum parmi les valeurs que prend l'entropie des divers états où la somme* $(\mathfrak{U} + \Omega)$ *est égale à* $(\mathfrak{U}_0 + \Omega_0)$, *le système, placé sans vitesse initiale dans l'état* E_0, *y demeure en équilibre.*

Toute modification réelle, en effet, conduirait le système en un état voisin de l'état E_0, où l'on aurait

$$\mathfrak{U} + \Omega + \mathfrak{T} = \mathfrak{U}_0 + \Omega_0$$

et où, par conséquent, $(\mathfrak{U} + \Omega)$ serait au plus égal à $(\mathfrak{U}_0 + \Omega_0)$. Dès lors, d'après le premier lemme, l'entropie, en cet état, serait inférieure à $\mathfrak{S}_0$.

Mais cela est impossible, car, en aucune modification réelle d'un tel système, l'entropie ne peut décroître.

Pour démontrer la stabilité de cet équilibre, il suffira de reprendre la démonstration donnée dans notre *Traité d'Énergétique*, avec de très légères modifications dont ce qui précède indique suffisamment le sens.

Le premier théorème étant ainsi établi, on en déduira le second à l'aide du troisième lemme.

On pourrait aussi, à l'aide du second lemme, établir tout d'abord le second théorème; la réciproque du second lemme permettrait d'en déduire le premier théorème.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des trois cymènes et des trois menthanes.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **M. Murat.**

Dans un travail antérieur, publié avec la collaboration de M. Senderens, l'un de nous a indiqué que le *paracymène* (méthylisopropylbenzène), soumis à l'hydrogénation directe sur le nickel, est transformé en *paramenthane* (méthylisopropylcyclohexane), bouillant à 169°-170°, et que ce dernier hydrocarbure est fourni aussi par l'hydrogénation du *menthène* ou du *limonène* [1].

Dans ce même travail, on avait attribué par erreur la même constitution au produit d'hydrogénation du *sylvestrène*, qui en réalité se rattache au groupe du *métacymène*.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'hydrogénation du sylvestrène, et aussi de réaliser celle du paracymène, en partant d'un produit formé par une synthèse régulière et connue de nous. Ayant été de la sorte conduits à élargir le problème, nous avons cherché à préparer les trois menthanes ortho-, méta- et para-, à partir des trois cymènes ortho-, méta- et para-, préalablement obtenus.

Nous sommes arrivés aux trois cymènes en passant par les trois *diméthylcrésylcarbinols ortho*, *méta* et *para* :

$$CH^3.C^6H^4.COH\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$$

qui ont été préparés eux-mêmes par trois méthodes différentes :

([1]) Paul Sabatier et Senderens, *Comptes rendus*, t. 132, 1901, p. 1254.

1° Action de l'iodure de méthylmagnésium sur les *toluates d'éthyle* ortho, méta, para;

2° Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la *crésylméthylcétone* ortho, méta ou para :

$$CH^3.C^6H^4.CO.CH^3$$

que fournit la catalyse par la thorine à 400° d'un mélange d'*acide acétique* et d'*acide toluique* ortho, méta ou para;

3° Action de la *propanone* $CH^3.CO.CH^3$ sur le *bromure de crésylmagnésium* ortho, méta ou para :

$$CH^3.C^6H^4.Mg.Br\ (^1).$$

Les diméthylcrésylcarbinols ortho-méta-para ainsi obtenus sont décomposables par distillation sous la pression ordinaire. Leurs vapeurs, dirigées sur une colonne de thorine à 350°, sont totalement déshydratées avec production de *crésylpropènes-2 ortho*, *méta* ou *para :*

$$CH^3.C^6H^4.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH^2$$

carbures éthyléniques, distillables sans décomposition sous la pression ordinaire.

Les vapeurs de ces derniers, hydrogénées à 200°-220° sur un nickel peu actif, reconnu incapable d'hydrogéner le noyau aromatique, sont totalement transformées en *cymènes ortho*, *méta* ou *para :*

$$CH^3.C^6H^4.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^3$$

Les vapeurs de ces trois cymènes, soumises à l'hydrogénation à 170°-180° sur un nickel actif, sont changées en *menthanes ortho*, *méta*, *para :*

$$CH^3.C^6H^{10}.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH^3$$

Le produit de l'hydrogénation est traité à froid par le mélange sulfonitrique, qui n'attaque pas les menthanes, et dissout les petites doses de cymènes non transformés. Pour enlever à l'hydrocarbure les petites pro-

---

(1) Il convient de remarquer que la préparation de cet organo-magnésien conduit toujours à la formation de doses assez importantes de *dicrésyles* $CH^3.C^6H^4.C^6H^4.CH^3$, faciles à séparer.

portions de produits nitrés qu'il peut renfermer, on fait passer ses vapeurs avec de l'hydrogène sur du nickel à 200°; on lave avec un acide dilué qui fixe l'amine, on sèche et on rectifie.

Indiquons les résultats obtenus dans les trois séries.

Série ortho. — L'*orthocrésylpropène*-2 est un liquide bouillant à 175° (corr.). A 15°, on a : $d_0^{15} = 0,9181$; $n_D = 1,521$; le pouvoir réfringent qu'on en déduit est 43,9 (calculé 44,4). M. Tiffeneau, qui a isolé ce carbure, a indiqué un point d'ébullition moins élevé, 168°-169° (¹).

L'*orthocymène* est un liquide d'odeur légèrement musquée qui bout à 175° (corr.).

On a trouvé $d_0^0 = 0,8902$. A 22°, on a

$$d_0^{22} = 0,8740 \quad \text{et} \quad n_D = 1,501.$$

On en déduit comme pouvoir réfringent 45,1 (calculé 44,8).

Ces caractères diffèrent beaucoup de ceux qu'avait décrits Sprinkmeyer, avec un point d'ébullition de 157° (²).

L'*orthomenthane* bout à 171° (corr.).

On a $d_0^0 = 0,8326$. A 21°, on a trouvé : $d_0^{21} = 0,8135$ et $n_D = 1,447$. Le pouvoir réfringent déduit est 45,96 (calculé 46,03).

Ainsi obtenu par synthèse à partir de produits aromatiques inactifs, l'orthomenthane est un racémique, inactif sur la lumière polarisée. MM. Kay et Perkin junior, qui avaient obtenu cet hydrocarbure par une autre voie à partir de l'*acide hexahydroorthotoluique*, avaient indiqué le même point d'ébullition (³).

Série méta. — Le *métacrésylpropène*-2 bout à 185°-186° (corr.). A 22°, on a : $d_0^{22} = 0,9035$ et $n_D = 1,530$; d'où $R_D = 44,9$ (calculé 44,4). M. Tiffeneau (*loc. cit.*) avait indiqué des caractères très voisins.

Le *métacymène* bout à 174°-175° (corr.). On a trouvé à 22° : $d_0^{22} = 0,8590$ et $n_D = 1,493$; d'où $R_D = 45,2$ (calculé 44,8). Ces valeurs s'écartent très peu de celles qui avaient été indiquées antérieurement par M. Tiffeneau (*loc. cit.*) et par Wallach (⁴).

(¹) TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 8ᵉ série, t. X, 1907, p. 145.

(²) SPRINKMEYER, *Ber. chem. Ges.*, t. XXXIV, 1901, p. 1950.

(³) F.-W. KAY et W.-H. PERKIN, *J. chem. Soc.*, t. LXXXVII, 1905, p. 1066.

(⁴) WALLACH, *Ann. Chem. Pharm.*, t. 275, p. 158.

Le *métamenthane* synthétique, inactif racémique, bout à 166°-167° (corr.). Nous avons obtenu à 24° : $d_0^{24} = 0,7965$ et $n_D = 1,440$; d'où $R_D = 46,2$ (calculé 46,0).

Knœvenagel qui l'avait obtenu en hydrogénant par le zinc et l'acide acétique l'éther iodhydrique du métamenthol, lui avait assigné comme point d'ébullition 167°-168° ([1]).

Un *métamenthane dextrogyre* est obtenu en hydrogénant à 200° sur un nickel actif le sylvestrène naturel dextrogyre.

Le *sylvestrène*, qui nous avait été fourni par la maison Schimmel, bouillait à 176°-178°, et il donnait à 21° : $d_0^{21} = 0,8625$ et $n_D = 1,477$, avec un pouvoir rotatoire spécifique à 21°, $[\alpha]_D = +15°,6$, valeurs un peu différentes de celles qui avaient été définies par Atterberg ([2]).

Le *métamenthane* qu'il fournit est un liquide d'odeur agréable qui bout à 167°-168° : $d_0^0 = 0,8235$. A 23°, on a : $d_0^{23} = 0,8116$ et $n_D = 1,446$; d'où $R_D = 45,9$ (calculé 46,0).

Il est dextrogyre, avec un pouvoir rotatoire spécifique à 23° : $[\alpha]_D = +1°,60$.

Série para. — Le *paracrésylpropène*-2 bout à 186° (corr.). Nous avons trouvé : $d_0^0 = 0,9121$ et, à 16°, $d_0^{16} = 0,9074$ avec $n_D = 1,528$; d'où $R_D = 44,8$ (calculé 44,4). M. Tiffeneau (*loc. cit.*) avait indiqué des caractères identiques.

Le *paracymène* bout à 175°,5 : $d_0^{25} = 0,852$, propriétés semblables à celles du produit obtenu antérieurement par diverses voies.

Le *paramenthane* bout à 167°-168° (corr.), valeur un peu inférieure à celle du carbure préparé autrefois par l'un de nous, et qui retenait sans doute un peu de produit nitré. Nous avons trouvé : $d_0^0 = 0,8134$ et, à 25°, $d_0^{25} = 0,8028$, avec $n_D = 1,440$; d'où $R_D = 45,9$ (calculé 46,0).

M. **O. Lehmann**, Correspondant récemment nommé dans la Section de Minéralogie, fait hommage à l'Académie, pour sa Bibliothèque, de la série des Mémoires qu'il a publiés, notamment sur les cristaux liquides.

([1]) Knœvenagel, *Ann. Chem. Pharm.*, t. 297, 1897, p. 174.

([2]) Atterberg, *Ber. chem. Ges.*, t. X, 1897, p. 1202.

MÉMOIRES LUS.

Sur l'identification du crâne supposé de Descartes par sa comparaison avec les portraits du philosophe, par M. **Paul Richer.**

L'Académie des Beaux-Arts a été récemment consultée par M. Darboux, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences pour savoir si l'on ne pourrait pas se servir des différents portraits de Descartes afin d'identifier le crâne qui se trouve actuellement au Muséum et dont l'authenticité, malgré les témoignages historiques, reste encore douteuse; j'ai eu l'honneur d'être chargé de cette recherche.

J'en ai soumis les résultats samedi dernier à mes confrères de l'Académie des Beaux Arts; je viens les présenter aujourd'hui à l'Académie des Sciences.

Semblable tentative a déjà été faite il y a près d'un siècle. L'idée première en revient à Alexandre Lenoir qui, dans une lettre adressée à G. Cuvier en réponse à une demande de renseignements relatifs aux diverses exhumations des restes de Descartes, disait :

Par la confrontation de cette tête (le crâne supposé de Descartes) on pourrait peut-être arriver à quelques éclaircissements; je veux dire que d'après les portraits de Descartes peints par Bourdon et Le Nain (Lenoir veut dire Franz Hals) que j'ai examinés, la face doit être courte, aplatie, carrée; les os de la pommette par conséquent un peu élevés et s'allongeant vers les temporaux. Ce serait une confrontation à faire.

Cuvier n'y manqua pas et répondit à Lenoir :

Dans la comparaison que j'ai faite de la tête du Muséum avec le portrait de Descartes, les os du nez et de la pommette, l'os frontal, les orbites et, en général, toutes les proportions de la face m'ont paru d'une ressemblance frappante.

Mais Delambre ne partageait pas l'opinion de Cuvier, car il écrivait :

M. Cuvier croit que le crâne est celui de Descartes, parce qu'il trouve de grandes conformités avec l'estampe, et moi je crois voir le contraire.

La question était dès lors posée, mais elle n'était pas résolue.

En septembre dernier, l'authenticité du crâne de Descartes était à nou-

veau soulevée et M. Verneau, professeur d'anthropologie au Muséum, y consacrait récemment un long article qui n'avait pas encore paru lorsque M. Darboux vint nous demander de nous en occuper.

Dans son travail, M. Verneau ne manque pas de rechercher dans la comparaison avec les portraits du philosophe, des preuves de l'authenticité du crâne conservé au Muséum. M. Verneau semble même aller, à ce propos, jusqu'à la preuve ultime, puisqu'il dit :

J'ai photographié le crâne dans la position que Hals avait fait prendre à son modèle en le réduisant à l'échelle de l'épreuve dont j'avais fait l'acquisition au Louvre. J'ai ensuite superposé ces deux photographies et j'ai constaté une concordance très remarquable.

Mais M. Verneau s'en tient à cette affirmation, il n'indique point la méthode qu'il a suivie et il ne publie pas les intermédiaires du rapprochement, c'est-à-dire les photographies superposables. De sorte que, même après son travail, la question de l'identification du crâne par l'image reste encore ouverte.

Nous avons alors, pour répondre au désir de M. Darboux et de l'Académie des Beaux-Arts, poursuivi de notre côté cette identification par les procédés qui nous ont paru à la fois les plus précis et les plus faciles à contrôler.

Le plus véridique des portraits de Descartes est sans contredit celui peint par Franz Hals et que possède le Louvre. C'est donc sur lui que nous avons tout d'abord porté notre attention. D'autre part, ne pouvant pas avoir à notre disposition le crâne lui-même que garde le Muséum, je me suis servi d'un moulage que M. le professeur Verneau a bien voulu faire exécuter spécialement à notre intention, ce dont nous le remercions.

En considérant le crâne du Muséum, on constate à première vue un ensemble de caractères fort nets qui permettent de le rapprocher du portrait de Franz Hals. C'est d'abord le front fuyant, la saillie des arcades orbitaires assez éloignées en dehors de l'arcade sourcilière fort saillante également. La largeur de la face due à l'écartement des os jugaux, la saillie des os nasaux qui bien que brisés à leur extrémité indiquent un nez busqué. Enfin le peu de longueur de la distance naso-alvéolaire qui s'accorde avec une certaine brièveté de la lèvre supérieure.

C'est certainement sur l'ensemble de ces caractères que G. Cuvier avait fondé son opinion. Et c'est eux également que M. Verneau a relevés dans son récent article.

Mais il y avait lieu d'aller plus loin, de donner plus de précision à cette

sorte de confrontation en contrôlant et en complétant d'une façon méthodique la tentative de superposition déjà entreprise par M. Verneau.

Nous nous sommes servi de la très bonne photographie grand format que Braun a faite du portrait par Franz Hals et voici la méthode que nous avons suivie :

Elle comporte trois temps :

1° Tracer d'après la photographie du tableau de Franz Hals le dessin du squelette de la tête peinte par l'artiste;

2° Dessiner d'autre part le crâne supposé de Descartes dans la même orientation et à la même échelle que celui qui a été dessiné d'après la peinture;

3° Superposer les deux dessins.

La première opération est d'une rigueur plus grande qu'on pourrait le supposer tout d'abord et ne laisse guère place à l'imagination. En effet, une tête présente un certain nombre de points de repère osseux très précis qui sont particulièrement apparents sur la peinture du maître hollandais.

Sur ce premier dessin des points noirs très visibles ont été marqués à la racine des os du nez, aux apophyses orbitaires externes, à l'épine nasale et au point incisif. Ces mêmes points ont été répétés sur le moulage même du crâne du Muséum. A l'aide de ces marques, il a été facile de placer avec une précision pour ainsi dire mathématique le crâne du Muséum dans la position que Hals avait donnée à son modèle et de déterminer les dimensions exactes de l'image qu'il en fallait prendre pour rendre la comparaison logique et démonstrative.

Cette image a été dessinée à la chambre claire par M. Expert, architecte habitué à se servir de cet instrument, chez qui l'absence de connaissances anatomiques était un garant de sincérité.

La superposition des deux dessins, de celui fait d'après le tableau et de celui exécuté directement d'après le crâne du Muséum, a montré une concordance presque absolue.

D'autres dessins exécutés dans les mêmes conditions d'après plusieurs crânes pris au hasard ont, au contraire, montré de notables discordances avec le dessin du crâne du Franz Hals.

J'ai choisi le dessin à la chambre claire à cause des grandes facilités qu'il donne au sujet de l'orientation du crâne et de la proportion de l'image à dessiner. Mais, pour prévenir toute objection que pourrait faire naître l'intervention d'un dessinateur, j'ai exécuté également, après de grands tâtonnements, une photographie du crâne qui est exactement superposable au dessin à la chambre claire.

Je présente à l'Académie tous ces dessins et photographies afin qu'elle veuille bien les contrôler.

Maintenant, nous pouvons abandonner le dessin du crâne d'après la peinture de Franz Hals. Il n'a été pour nous qu'un intermédiaire et un moyen pour obtenir les deux pièces suivantes qui sont comme notre conclusion et que je soumets à l'appréciation de l'Académie :

1° Un dessin ombré du Descartes de Franz Hals, sur lequel l'image du crâne du Muséum est indiquée par un trait fort;

2° La photographie du crâne du Muséum sur laquelle se trouve dessiné au trait le décalque du portrait par Hals.

La même expérience a été répétée avec les autres portraits de Descartes : celui de Bourdon, qui est au Louvre; celui de Beck, dont une copie est à la bibliothèque de l'Institut; le médaillon en terre cuite du Musée de Versailles; un portrait ancien d'auteur inconnu appartenant à M. Rulh, de Courbevoie.

La comparaison du crâne de ces différents portraits avec celui du Muséum montre les ressemblances parfois très frappantes, mais jamais une concordance aussi complète que celle qui a été obtenue avec le portrait de Franz Hals.

En dehors de toute considération historique, la conclusion qui découle de ces recherches d'ordre purement plastique peut être formulée ainsi :

Le crâne conservé au Muséum offre une similitude aussi absolue que possible avec celui que révèle le portrait de Franz Hals. Sur les autres portraits, cette similitude, pour n'être pas aussi complète, n'en constitue pas moins un nouvel appoint en faveur de l'authenticité du crâne.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jac. Berzelius. *Lettres* publiées, au nom de l'Académie royale des Sciences de Suède, par *H.-G. Söderbaum*. II : *Correspondance entre* Berzelius *et Sir* Humphry Davy (1808-1825).

2° Un Mémoire de M. Schlesinger sur les travaux de *Gauss*, relatifs à la théorie des fonctions. (Présenté par M. Émile Picard.)

3° *Les prix* Nobel *en* 1911.

4° *Recherches expérimentales sur le timbre des voyelles françaises*, par Jean Poirot.

5° P. Vinassa de Regny, A. Riccò, S. Arcidiacono, F. Stella Starrabba, L. Taffara, O. de Fiore. *L'eruzione Etnea del* 1910.

6° *Die Arbeiten des Königl. preussischen aeronautischen Observatoriums bei Lindenberg im Jahre* 1911. VII. Band, herausgegeben von Dr Richard Assmann.

M. A. Agramonte adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur le champ magnétique général du Soleil.* Note de M. Henri Chrétien, présentée par M. Bassot.

Dans une Note présentée récemment à l'Académie (1), M. Deslandres montre comment l'étude des protubérances peut conduire à la connaissance précise du champ magnétique *général* du Soleil. Or, si, comme je l'ai fait en 1909, à la suite de la découverte, par M. Hale, de l'existence du phénomène de Zeeman dans les taches, on attribue ce champ général à l'entraînement des particules électrisées de la surface solaire *par la rotation même de l'astre*, on peut fixer *a priori* la forme du champ en tous les points de l'espace extérieur (2).

J'ai précisé cette forme dans le cas où l'électrisation est uniforme et où le Soleil tourne tout d'une pièce : le champ général extérieur est rigoureusement celui d'un aimant infiniment court, couché sur l'axe de rotation, au centre du Soleil. Mais ce n'est là qu'une première approximation, car on sait, depuis Carrington, que la vitesse angulaire de rotation du Soleil décroît de part et d'autre de l'équateur.

En prévision des résultats d'observation que M. Deslandres poursuit, je crois donc intéressant de rechercher la forme du champ produit par des charges dont la vitesse angulaire de rotation autour du Soleil dépend de la latitude. Dans sa Thèse, M. Salet a déjà examiné le champ sur l'axe; je me

(1) *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 1573.

(2) Henri Chrétien, *Bulletin de la Société astronomique de France*, 1909, p. 280-287 et 325-331.

propose d'établir ici les valeurs du champ en un point quelconque de l'espace, afin de le comparer au champ élémentaire.

Si l'on développe en série de fonctions sphériques le produit de la densité électrique en un point par la vitesse angulaire, produit qu'on peut appeler *densité angulaire de courant*, il est facile d'exprimer le potentiel magnétique en un point quelconque de l'espace à l'aide de ces mêmes fonctions. A cause de la symétrie de rotation, cette expression devient très simple dans le cas du Soleil. Supposons que la couche électrique moyenne soit uniforme, ce qui est légitime, à cause de la faible vitesse relative de rotation de la sphère, et soient :

R, le rayon du Soleil;
ξ, la vitesse angulaire de rotation;
U, le potentiel magnétique à la distance $r\,(>R)$ sous la latitude β;
Q, la charge électrique du Soleil;

on aura

$$U = Q\sum \frac{n-1}{2n-1}\left(\frac{\xi_{n-2}}{2n-3} - \frac{\xi_n}{2n+1}\right)\frac{R^n}{r^n}X_{n-1}(\sin\beta),$$

$X_n(\sin\beta)$ désignant, comme d'habitude, la fonction de Legendre de degré n en $\sin\beta$, et ξ_n étant le coefficient du $n^{\text{ième}}$ harmonique du développement de la vitesse angulaire. Les composantes radiale, H_r, et tangentielle, H_t, du champ s'en déduisent.

Conformément à la loi de rotation de Faye

$$\xi = a - b\sin^2\beta.$$

limitons-nous au cas de deux harmoniques; on aura

$$\xi_0 = a - \frac{1}{3}b, \qquad \xi_2 = -\frac{2}{3}b.$$

Le développement est alors fini et donne, au voisinage de la surface

$$H_t = \frac{1}{3}\frac{Q}{R}\xi_0\cos\beta\left[1 + \left(9X_2 + \frac{2}{5}\right)\frac{\xi_2}{7\xi_0}\right],$$

$$H_r = \frac{2}{3}\frac{Q}{R}\xi_0\sin\beta\left[1 + \left(6X_2 - \frac{19}{5}\right)\frac{\xi_2}{7\xi_0}\right].$$

Au loin, le champ réel H tend à se confondre avec le champ élémentaire H_0, produit par la rotation, tout d'une pièce, de la sphère solaire avec la vitesse angulaire qu'elle possède réellement à la latitude de $26°34'\left(\sin\beta = \frac{1}{\sqrt{5}}\right)$.

Dans un Mémoire fondamental, M. W. Adams, de l'Observatoire du mont Wilson, a donné

$$a = 14^{\circ},54, \qquad b = 3^{\circ},50,$$

par jour solaire moyen; d'où l'expression numérique suivante pour les composantes du champ réel à la surface :

$$H_t = \frac{1}{3}\frac{Q}{R}\cos\beta\,(0{,}934 + 0{,}169\cos 2\beta) \times 2{,}7.10^{-6},$$

$$H_r = \frac{2}{3}\frac{Q}{R}\sin\beta\,(1{,}058 + 0{,}113\cos 2\beta) \times 2{,}7.10^{-6}.$$

Le Tableau suivant permet la comparaison numérique du champ réel et du champ élémentaire; $i - i_0$ désigne leur angle.

β.	0°.	15°.	30°.	45°.	60°.	75°.	90°.
$\frac{H_t}{H_{0,t}}$...	1,106	1,084	1,022	0,937	0,852	0,807	0,768
$\frac{H_r}{H_{0,r}}$...	1,185	1,159	1,118	1,061	1,005	0,963	0,948
$i - i_0$..	—0°	—1°38′	—2°32′	—2°45′	—2°20′	—1°22′	—0°

Le champ réel est toujours *plus vertical* que le champ élémentaire; la plus grande divergence des directions a lieu vers 45° de latitude, où elle atteint près de 3°. Ce n'est pas négligeable; on peut espérer que cela pourra servir, un jour, de critère à cette théorie.

ASTRONOMIE. — *Sur le prochain retour de la comète Finlay; perturbations de l'orbite dues à l'action de Jupiter.* Note de M. G. **Fayet**, présentée par M. Bassot.

Cette comète, dont la durée de révolution est 6 ans et demi environ, a été découverte au Cap par Finlay le 26 septembre 1886. Grâce aux excellents calculs de M. Schulhof, l'astre a été retrouvé sans difficulté en 1893 et en 1906; lors du retour de 1899, les conditions ont été trop défavorables pour que la comète puisse être aperçue.

Depuis 1906, une circonstance s'est produite, qui est venue compliquer notablement les calculs de prédiction concernant la prochaine apparition attendue pour le début de la présente année : dans le courant de cette dernière révolution, la comète s'est approchée à une assez faible distance de

Jupiter et, surtout, comme le montre le Tableau suivant, elle est demeurée pendant longtemps dans la sphère d'attraction de la planète.

Date.	Distance de la comète à Jupiter.	Date.	Distance de la comète à Jupiter.
1909 Octobre 4	1,10	1910 Août 20	0,50
» Novembre 13	0,96	» Septembre 29	0,57
» Décembre 23	0,84	» Novembre 8	0,67
1910 Février 1	0,72	» Décembre 18	0,78
» Mars 13	0,61	1911 Janvier 27	0,90
» Avril 22	0,52	» Mars 8	1,02
» Juin 1	0,46	» Avril 17	1,15
» Juillet 11	0,46	» Mai 27	1,27

L'unité de distance est la distance moyenne de la Terre au Soleil.

Il serait tout à fait imprudent, dans ces conditions, d'effectuer les calculs concernant le nouveau retour de l'astre, en se contentant du système d'éléments osculateurs à 1906.

D'ailleurs, tout récemment, à propos de la comète Tuttle j'ai eu l'occasion de montrer ici même (*Comptes rendus*, t. 155, p. 808) qu'une éphéméride, calculée sans avoir égard aux perturbations, attribuait à l'astre une position erronée de plus de 75°.

Je me suis donc proposé d'évaluer, au moins d'une façon approchée, l'action perturbatrice de Jupiter sur l'orbite de la comète Finlay, depuis la dernière apparition jusqu'à l'époque actuelle; ces perturbations ont été calculées par la méthode de la variation des éléments et les éléments osculateurs ont été modifiés aux époques : 1909 août 25, 1910 juin 1, 1911 juillet 6 et 1913 janvier 16.

Voici le montant des perturbations subies par les divers éléments durant les intervalles successifs :

Intervalle	1906 août 1 à 1909 août 25.	1909 août 25 à 1910 juin 1.	1910 juin 1 à 1911 juillet 6.	1911 juillet 6 à 1913 janvier 16.
	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″
dL	+0.38.22	+2.52. 8	+1. 3.36	−0.22.34
$d\pi$	−0.26. 6	−0.46.13	−1.45.19	−0.11.26
$d\Omega$	−1. 0. 1	−3.35.20	−1.10.50	+0. 2.13
di	+0. 1.56	+0.13.26	+0. 6. 3	−0. 1.28
$d\varphi$	+0.28.15	+0.51.24	−1.48.51	−0.13.44
$d\mu$	+4,43	+3,16	−17,43	−0,52

Nous rapprochons maintenant les éléments conclus, osculateurs au

16 janvier 1913, de ceux relatifs à l'apparition de 1906 et donnés par M. Schulhof.

		1913	1906
Date d'osculation τ_m Paris.		1913 janvier 6,0.	1906 août 1,0.
T.		1913 février 6,01.	1913 mars 24,07.
1910,0	π	5°. 5'.12"	8°.14'.16"
	☊	46.41.30	52.25.28
	i	3.23. 4	3. 3. 7
	φ	45.40.57	46.23.53
	μ	532,45	542,55

Les perturbations semblent donc avoir avancé l'époque T, du passage au périhélie, de 46 *jours;* cela correspond à un déplacement d'environ *deux heures* pour l'ascension droite géocentrique de l'astre au début de cette année.

Malheureusement la comète va se présenter, de la sorte, dans des conditions de visibilité très défavorables.

En premier lieu, durant la période qui avoisine le passage au périhélie, elle restera à une faible distance angulaire du Soleil et visible seulement le soir, pendant fort peu de temps, à la fin du crépuscule, comme le montre le relevé suivant :

Date. 1913.	Æ. Comète.	Æ. Soleil.	Déclinaison. Comète.	Déclinaison. Soleil.	Distance à la Terre Δ.	Distance au Soleil. r.	$\frac{1}{r^2\Delta^2}$.
	h m	h m	° '	° '			
Janvier 16,5....	21.27	19.53	−16.52	−20.54	1,89	1,05	0,25
» 24,5....	22. 0	20.27	−13.52	−19.10	1,84	1,05	0,28
Février 1,5....	22.34	21. 0	−10.29	−17. 3	1,83	1,01	0,29
» 9,5....	23. 8	21.32	− 6.48	−14.37	1,82	1,01	0,30
» 17,5....	23.42	22. 3	− 2.55	−11.55	1,81	1,02	0,29
» 25,5....	0.15	22.34	+ 1. 1	− 9. 1	1,83	1,05	0,27

D'autre part, on constate que, à la même époque, la comète demeure très éloignée de nous, située presque à l'opposé de la Terre, relativement au Soleil; le rapport $\frac{1}{r^2\Delta^2}$ ne dépasse pas 0,30, alors que cette quantité atteignait 6,0 lors des premières observations de 1906.

Néanmoins nous publierons incessamment une éphéméride de recherches et nous conservons quelque espoir que la comète pourra être retrouvée, grâce à l'un des grands instruments visuels ou photographiques.

Nous rappellerons que, en 1886, le rapport $\frac{1}{r^2\Delta^2}$ était égal à 0,27 à

l'époque de la découverte et que cette quantité était devenue inférieure à 0,05, lors des dernières mesures effectuées pendant cette première apparition.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines équations fonctionnelles, et sur les transformations permutables.* Note de M. **Georges Giraud**, présentée par M. Émile Picard.

1. Je me propose d'indiquer une généralisation des équations fonctionnelles considérées dans la Note que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie dans sa séance du 6 janvier dernier. Je donnerai en outre une propriété de ces équations relativement aux transformations permutables entre elles, et une conséquence pour ces transformations elles-mêmes.

2. Considérons la transformation

$$(C) \qquad X_i = R_i(x_1, x_2, \ldots, x_n), \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

où $R_1, R_2, \ldots, R_n$ sont des fonctions de $x_1, x_2, \ldots, x_n$ holomorphes quand ces variables sont assez petites, et nulles quand elles sont nulles. Formons l'équation :

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial R_1}{\partial x_1} - s & \frac{\partial R_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial R_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial R_2}{\partial x_1} & \frac{\partial R_2}{\partial x_2} - s & \cdots & \frac{\partial R_2}{\partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial R_n}{\partial x_1} & \frac{\partial R_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial R_n}{\partial x_n} - s \end{vmatrix} = 0,$$

où s est l'inconnue, et où les dérivées sont prises à l'origine. Soient $a_1, a_2, \ldots, a_n$ les racines de cette équation; supposons que les p racines $a_1, a_2, \ldots, a_p$, p étant au plus égal à n, ne soient pas nulles et ne satisfassent à aucune relation de la forme

$$(1) \qquad a_1^\alpha a_2^\beta \ldots a_p^\lambda = a_q,$$

q étant un des nombres $p+1, p+2, \ldots, n$, et $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ des entiers positifs ou nuls de somme au moins égale à 2. Mais $a_1, a_2, \ldots, a_p$ peuvent avoir entre elles des relations de la même forme, q étant un des nombres $1, 2, \ldots, p$ et $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ étant des entiers positifs ou nuls de somme quelconque. Considérons toutes celles de ces relations où q a une valeur fixe. Nous

poserons

$$(2) \qquad \xi_q = a_q x_q + P_q(x_1, x_2, \ldots, x_p),$$

en désignant par P_q une série entière dont tout terme $A_1 x_1^\alpha x_2^\beta \ldots x_p^\lambda$ est tel que $a_1^\alpha a_2^\beta \ldots a_p^\lambda = a_q$ si $A \neq 0$, et où l'indice de toute variable entrant dans un terme du premier degré est inférieur à q.

Considérons alors les équations fonctionnelles

$$(3) \quad \begin{cases} f_i(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_p) \\ \quad = R_i[f_1(x_1, x_2, \ldots, x_p), f_2(x_1, x_2, \ldots, x_p), \ldots, f_n(x_1, x_2, \ldots, x_p)] \\ \qquad\qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \end{cases}$$

où $f_1, f_2, \ldots, f_n$ sont les fonctions inconnues, assujetties à être holomorphes quand les variables $x_1, x_2, \ldots, x_p$ sont assez petites, et nulles quand elles sont nulles. On peut chercher à développer ces fonctions en séries entières. Si alors on ne s'occupe pas de la convergence des séries obtenues, ni des séries P_q, on constate qu'il est possible de déterminer les coefficients des P_q de façon à satisfaire formellement aux équations (3). C'est le *théorème de multiplication généralisé*.

Si le nombre des relations telles que (1) est fini, les P_q sont des polynomes; on peut voir qu'on peut alors ranger les a_i dans un ordre tel que P_q ne dépende que de $x_1, x_2, \ldots, x_{q-1}$.

Si $a_1, a_2, \ldots, a_p$ sont tous supérieurs ou tous inférieurs à 1 en module, on peut démontrer que les séries obtenues sont convergentes. On montre pour cela que les coefficients sont inférieurs en valeur absolue à ceux qui sont obtenus pour certaines équations de la forme (3), mais où $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_p$ sont égaux respectivement à $a_1 x_1, a_2 x_2, \ldots, a_p x_p$. Or la convergence des séries obtenues dans ce dernier cas a été démontrée par M. Picard [1]. Ces nouvelles fonctions jouissent des propriétés déjà connues des anciennes.

3. Considérons la transformation

$$(D) \qquad X_i = S_i(x_1, x_2, \ldots, x_n), \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

satisfaisant aux mêmes conditions que la transformation C, et *permutable* à celle-ci. Appliquons cette transformation aux séries (convergentes ou non)

---

[1] E. Picard, *Sur certaines équations fonctionnelles et sur une classe de surfaces algébriques* (*Comptes rendus*, 4 juillet 1904).

satisfaisant à (3) où $p=n$; on satisfera aux équations

$$(4)\quad \begin{cases} f_i(\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n) \\ \quad = S_i[f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n), f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n), \ldots, f_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)], \\ \qquad (i=1, 2, \ldots, n) \end{cases}$$

en $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$, en prenant pour $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ certaines séries entières en $x_1, x_2, \ldots, x_n$, car $\dfrac{D(f_1, f_2, \ldots, f_n)}{D(x_1, x_2, \ldots, x_n)}$ n'est pas nul à l'origine; mais les transformations CD et DC étant égales, les transformations

$$(x_1, x_2, \ldots, x_n; \xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n) \quad \text{et} \quad (x_1, x_2, \ldots, x_n; \eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n)$$

sont permutables entre elles (toujours au point de vue formel). On en déduit que

$$\eta_i = b_i x_i + Q_i(x_1, x_2, \ldots, x_n), \qquad (i=1, 2, \ldots, n),$$

Q_i étant une série de la même forme que la série P_i; mais *si les coefficients des* P_i *satisfont à certaines relations*, les relations (1) ne sont plus forcément satisfaites quand on y remplace a_i par b_i; mais, si elles ne le sont pas, on démontre qu'un changement de variables permet de faire disparaître dans Q_i le terme en $x_1^\alpha x_2^\beta \ldots x_n^\lambda$ si l'on n'a pas $b_1^\alpha b_2^\beta \ldots b_n^\lambda = b_i$, et ceci, sans changer la forme des séries P_i. On voit donc que *les fonctions qui admettent un théorème de multiplication correspondant à la transformation* C *en admettent aussi un qui correspond à la transformation* D, en faisant au besoin un changement de variables, qui sera certainement inutile s'il n'y a entre les a_i aucune relation de la forme (1).

4. Soit E une autre transformation satisfaisant aux mêmes conditions que C et permutable à C. Supposons qu'il n'y ait entre les a_i aucune relation de la forme (1). Alors les fonctions $f_1, f_2, \ldots, f_n$, qui ont déjà deux théorèmes de multiplication correspondant à C et D, en ont un autre correspondant à E; et

$$\eta_i = b_i x_i \ \text{(pour D)} \qquad \text{et} \qquad \zeta_i = c_i x_i \ \text{(pour E)}, \qquad (i=1, 2, \ldots, n)$$

Mais les transformations

$$(x_1, x_2, \ldots, x_n; \eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n) \quad \text{et} \quad (x_1, x_2, \ldots, x_n; \zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_n)$$

sont permutables. *Donc il en est de même de* D *et* E.

Si l'on avait supposé l'existence de relations (1), il aurait peut-être fallu faire un changement de variables pour avoir deux théorèmes de multipli-

cation correspondant à C et D, et ce n'aurait peut-être pas été celui pour lequel on a deux théorèmes correspondant à C et E : cette circonstance ferait échouer la démonstration précédente ; mais cette démonstration reste valable si cette circonstance ne se produit pas, car la proposition est vraie pour les transformations telles que (2) où les a_i satisfont aux *mêmes* relations (1).

Exemple. — Pour deux variables, la démonstration réussit si

$$a_2 = a_1^p$$

et si

$$\xi_1 = a_1 x_1, \qquad \xi_2 = a_2 x_2 + \lambda x_1^p, \qquad \lambda \neq 0.$$

Donc, *le plus souvent*, deux transformations permutables à une troisième et ayant un même point double commun avec cette troisième sont permutables entre elles. Mais il y a *certainement* des exceptions.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Riemann dans la théorie des équations aux différences finies.* Note de M. **Nörlund**, présentée par M. Appell.

On connaît la méthode par laquelle Riemann a abordé l'étude de l'équation différentielle de Gauss

$$z(1-z)\frac{d^2y}{dz^2} + [\gamma - (\alpha+\beta+1)z]\frac{dy}{dz} - \alpha\beta y = 0.$$

En prenant un point de départ qui ressemble beaucoup à celui de Riemann, j'ai étudié une classe de fonctions qui se représentent par des séries de facultés hypergéométriques et qui satisfont à une équation linéaire aux différences finies dont l'équation de Gauss est un cas limite.

Je me propose de trouver une fonction ayant les propriétés suivantes :

1° Elle est uniforme et méromorphe dans tout le plan ;

2° Entre trois déterminations de la fonction en un même point, il existe une relation linéaire et homogène à coefficients périodiques avec la période 1 ;

3° Il y a deux déterminations $u_1(x)$ et $u_2(x)$ de la fonction qui sont holomorphes au voisinage de tout point à distance finie, en exceptant les points $\alpha, \alpha-1, \alpha-2, \ldots, \alpha', \alpha'-1, \alpha'-2, \ldots$, qui sont des pôles simples ;

ces déterminations se représentent sous la forme

$$u_1(x)=\left(\frac{1}{x}\right)^\beta\left[1+\frac{\varepsilon_1(x)}{x}\right],\qquad u_2(x)=\left(\frac{1}{x}\right)^{\beta'}\left[1+\frac{\varepsilon_2(x)}{x}\right],$$

$\varepsilon_1(x)$ et $\varepsilon_2(x)$ étant des fonctions qui tendent uniformément vers une limite quand x tend vers l'infini le long d'une droite quelconque qui forme avec l'axe des nombres positifs un angle qui est, en valeur absolue, $\leq\frac{\pi}{2}$. Il y a deux autres déterminations de la fonction $\overline{u}_1(x)$ et $\overline{u}_2(x)$ qui sont holomorphes au voisinage de tout point à distance finie, en exceptant les points $\gamma, \gamma+1, \gamma+2, \ldots, \gamma', \gamma'+1, \gamma'+2, \ldots$, qui sont des pôles simples. Ces déterminations se représentent sous la forme

$$\overline{u}_1(x)=\left(\frac{-1}{x}\right)^\beta\left[1+\frac{\overline{\varepsilon}_1(x)}{x}\right],\qquad \overline{u}_2(x)=\left(\frac{-1}{x}\right)^{\beta'}\left[1+\frac{\overline{\varepsilon}_2(x)}{x}\right].$$

$\overline{\varepsilon}_1(x)$ et $\overline{\varepsilon}_2(x)$ étant des fonctions qui tendent uniformément vers une constante quand x tend vers l'infini le long d'une droite quelconque qui forme avec l'axe des nombres négatifs un angle qui est, en valeur absolue, $\leq\frac{\pi}{2}$.

4° Entre les constantes $\alpha, \alpha', \ldots$ il existe la relation

$$\beta+\beta'+\gamma+\gamma'=\alpha+\alpha'+3.$$

On suppose en plus que β est différent de β', mais il n'est pas nécessaire de supposer que les α et les γ sont différents. Si $\alpha-\alpha'$ est égal à un entier positif n, on suppose que les points $\alpha-n, \alpha-n-1, \alpha-n-2, \ldots$ sont des pôles doubles.

On démontre que toute fonction $u(x)$ jouissant de ces propriétés est une solution d'une équation aux différences finies, qui peut s'écrire sous l'une et l'autre des deux formes suivantes

$$(x-\gamma+2)(x-\gamma'+2)\Delta_{+1}^2\, u(x)$$
$$+[x(1+\beta+\beta')+\beta\beta'+(\gamma-2)(\gamma'-2)-\alpha\alpha']\Delta_{+1}\, u(x)+\beta\beta'\, u(x)=0,$$
$$(x-\alpha-2)(x-\alpha'-2)\Delta_{-1}^2\, u(x)$$
$$+[x(1+\beta+\beta')-\beta\beta'+\gamma\gamma'-(\alpha+2)(\alpha'+2)]\Delta_{-1}\, u(x)+\beta\beta'\, u(x)=0,$$

où

$$\Delta_\omega\, u(x)=\frac{u(x+\omega)-u(x)}{\omega}.$$

Et inversement, l'existence de notre fonction résulte de l'existence de

solutions de cette équation ayant les propriétés demandées. Il est facile d'obtenir des représentations analytiques de la fonction. L'équation aux différences admet en effet pour solutions un très grand nombre de séries hypergéométriques. Il suffit d'en écrire une; vu la symétrie remarquable de l'équation aux différences, les autres s'obtiennent par des permutations et des transformations. La solution $u_1(x)$, par exemple, se représente dans le demi-plan $R(x-\alpha')>0$ par le développement

$$u_1(x)=\frac{\Gamma(x-\alpha)}{\Gamma(x-\alpha+\beta)}F(\beta+\gamma-\alpha-1, \beta+\gamma'-\alpha-1, \beta; \beta-\beta'+1, x-\alpha+\beta),$$

où nous avons posé

$$F(\alpha,\beta,\gamma;\delta,x)=1+\frac{\alpha\beta\gamma}{1.\delta x}+\frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)\gamma(\gamma+1)}{1.2\delta(\delta+1)x(x+1)}+\ldots.$$

Soit ε un nombre positif; on a uniformément, dans l'angle

$$\pi-\varepsilon>\operatorname{Arg}x>-\pi+\varepsilon,$$
$$\lim_{x=\infty} x^\beta u_1(x)=1.$$

Mais quand x tend vers l'infini le long d'une droite parallèle à l'axe des nombres négatifs, cette limite n'existe plus, en général. Il y a lieu de se demander si l'on ne peut pas disposer des constantes $\alpha, \alpha', \ldots$, de sorte que la limite existe même dans ce cas pourvu que la droite ne passe pas par un des pôles $\alpha, \alpha', \ldots$. C'est en effet possible, même d'une infinité de manières. On arrive ainsi à former une fonction $f(x)$ jouissant des propriétés suivantes :

1° Elle est méromorphe et n'admet d'autres pôles que les points $0, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{3}{2}, \ldots$, qui sont des pôles simples.

2° Si l'on exclut ces pôles du plan des x par de petits cercles avec un rayon fixe, mais aussi petit que l'on veut, on a *uniformément* dans le plan ainsi coupé

$$\lim_{x=\infty} x^\beta f(x)=1.$$

3° Il existe une série de puissances divergentes

$$x^\beta f(x)\sim 1+\frac{a_1}{x}+\frac{a_2}{x^2}+\frac{a_3}{x^3}+\ldots,$$

qui représente asymptotiquement $x^\beta f(x)$ dans l'angle

$$\pi-\varepsilon>\operatorname{Arg}x>-\pi+\varepsilon,$$

ε étant un nombre positif.

On sait que M. Mittag-Leffler a donné des exemples très intéressants de fonctions transcendantes entières tendant vers zéro le long d'un rayon vecteur quelconque. L'exemple précédent montre, ce nous semble, de même que les exemples de M. Mittag-Leffler, qu'il existe des singularités essentielles d'une nature très simple et peut-être un peu différente de ce qu'on pouvait être tenté de croire tout d'abord.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Les probabilités semi-uniformes.* Note de M. **Louis Bachelier**, présentée par M. Appell.

On dit qu'un problème est relatif à des probabilités uniformes quand il consiste à étudier l'effet du hasard sur une suite d'épreuves identiques. Il n'y a pas uniformité quand les épreuves sont *a priori* dissemblables. On peut dire qu'un problème est relatif aux probabilités semi-uniformes quand les μ épreuves considérées sont divisées en groupes de $k_1, k_2, \ldots, k_\gamma, \ldots, k_\lambda$ épreuves identiques entre elles, les conditions, pour chaque groupe, étant déterminées préalablement d'après certaines données et d'après le hasard.

A chaque épreuve, n événements $A_1, A_2, \ldots, A_{n-1}, A_n$ peuvent se produire et s'excluent mutuellement, de sorte qu'à chaque épreuve il s'en produit un et un seul. Considérons le $\gamma^{\text{ième}}$ groupe composé de k_γ épreuves. Relativement à ce groupe, avant que les épreuves soient commencées, le hasard décide entre l alternatives dont les probabilités sont $\omega_{1,\gamma}, \omega_{2,\gamma}, \ldots, \omega_{l,\gamma}$. ($\Sigma\omega = 1$). Il y a probabilité $\omega_{1,\gamma}$ pour que, *pendant tout le cours* des k_γ épreuves, les probabilités de $A_1, A_2, A_3, \ldots, A_n$ soient respectivement $p_{1,1,\gamma}$, $p_{2,1,\gamma}, p_{3,1,\gamma}, \ldots, p_{n,1,\gamma}$; il y a de même probabilité $\omega_{2,\gamma}$ pour que, pendant le cours des k_γ épreuves, les probabilités soient $p_{1,2,\gamma}, p_{2,2,\gamma}, p_{3,2,\gamma}, \ldots, p_{n,2,\gamma}$, etc.

La probabilité moyenne de A_1 pour le $\gamma^{\text{ième}}$ groupe est

$$p_{1,\gamma} = \omega_{1,\gamma} p_{1,1,\gamma} + \omega_{2,\gamma} p_{1,2,\gamma} + \omega_{3,\gamma} p_{1,3,\gamma} + \ldots + \omega_{l,\gamma} p_{1,l,\gamma}.$$

La probabilité moyenne de A_2 pour le $\gamma^{\text{ième}}$ groupe est de même

$$p_{2,\gamma} = \omega_{1,\gamma} p_{2,1,\gamma} + \omega_{2,\gamma} p_{2,2,\gamma} + \omega_{3,\gamma} p_{2,3,\gamma} + \ldots + \omega_{l,\gamma} p_{2,l,\gamma}.$$

La probabilité moyenne générale de A_1 pour l'ensemble des μ épreuves ($\mu = k_1 + k_2 + \ldots + k_\gamma + \ldots + k_\lambda$) est

$$p_1 = \frac{1}{\mu}(k_1 p_{1,1} + k_2 p_{1,2} + \ldots + k_\gamma p_{1,\gamma} + \ldots + k_\lambda p_{1,\lambda}).$$

La probabilité moyenne générale de A_2 est de même

$$p_2 = \frac{1}{\mu}(k_1 p_{2,1} + k_2 p_{2,2} + \ldots + k_\gamma p_{2,\gamma} + \ldots + k_\lambda p_{2,\lambda}), \qquad \ldots.$$

La valeur moyenne du nombre des arrivées de A_1 pour l'ensemble des μ épreuves est μp_1, la valeur moyenne du nombre des arrivées de A_2 est μp_2, etc. Si, pour les μ épreuves, l'événement A_1 se produit $\mu p_1 + x_1$ fois, l'événement A_2, $\mu p_2 + x_2$ fois, ..., l'événement A_{n-1}, $\mu p_{n-1} + x_{n-1}$ fois, nous disons que les *écarts* sont $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$.

On se propose d'obtenir la probabilité pour que les écarts soient $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{n-1}$ quand le nombre λ des groupes est très grand. (Les nombres $k_1, k_2, \ldots, k_\lambda$ sont quelconques. Il n'y a pas à considérer le dernier écart x_n puisque $x_1 + x_2 + \ldots + x_{n-1} + x_n = 0$). Pour résoudre le problème, il faut avoir recours aux méthodes générales exposées dans mon *Traité du calcul des probabilités* (Chap. XVIII). La fonction d'instabilité relative à l'événement A_1 et au $\gamma^{\text{ième}}$ groupe est

$$2k_\gamma p_{1,\gamma}(1 - p_{1,\gamma}) + 2k_\gamma(k_\gamma - 1)\sum_{i=1}^{i=l} \omega_{i,\gamma}(p_{1,i,\gamma} - p_{1,\gamma})^2.$$

La fonction d'instabilité relative à l'événement A_1 et à la totalité des groupes est

$$\varphi_1 = \sum_{\gamma=1}^{\gamma=\lambda} 2k_\gamma p_{1,\gamma}(1 - p_{1,\gamma}) + \sum_{\gamma=1}^{\gamma=\lambda} 2k_\gamma(k_\gamma - 1)\sum_{i=1}^{i=l} \omega_{i,\gamma}(p_{1,i,\gamma} - p_{1,\gamma})^2.$$

La fonction d'instabilité φ_2 relative à l'événement A_2 s'obtient en remplaçant dans cette formule l'indice 1 par l'indice 2, etc. La fonction $\chi_{1,2}$ relative aux événements A_1 et A_2 et au $\gamma^{\text{ième}}$ groupe est

$$-2k_\gamma p_{1,\gamma} p_{2,\gamma} - 2k_\gamma(k_\gamma - 1)\sum_{i=1}^{i=l} \omega_{i,\gamma}(p_{1,\gamma} p_{2,\gamma} - p_{1,i,\gamma} p_{2,i,\gamma}).$$

La fonction $\chi_{1,2}$ relative aux événements A_1 et A_2 pour la totalité des groupes est

$$\chi_{1,2} = \sum_{\gamma=1}^{\gamma=\lambda} - 2k_\gamma p_{1,\gamma} p_{2,\gamma} - \sum_{\gamma=1}^{\gamma=\lambda} 2k_\gamma(k_\gamma - 1)\sum_{i=1}^{i=l} \omega_{i,\gamma}(p_{1,\gamma} p_{2,\gamma} - p_{1,i,\gamma} p_{2,i,\gamma}).$$

La fonction $\chi_{u,v}$ se forme en remplaçant dans cette formule les indices 1 et 2 par u et v. Connaissant les fonctions φ et χ, la probabilité cherchée

s'exprime par la formule

$$\frac{e^{-\frac{\Sigma a_h x_h^2 + 2\Sigma b_{\beta,\zeta} x_\beta x_\zeta}{\Delta}}}{(\sqrt{\pi})^{n-1}\sqrt{\Delta}} dx_1 \ldots dx_{n-1},$$

Δ désignant le déterminant

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 & -\chi_{1,2} & \chi_{1,3} & -\chi_{1,4} & \ldots & \pm\chi_{1,n-1} \\ -\chi_{2,1} & \varphi_2 & -\chi_{2,3} & \chi_{2,4} & \ldots & \mp\chi_{2,n-1} \\ \chi_{3,1} & -\chi_{3,2} & \varphi_3 & -\chi_{3,4} & \ldots & \pm\chi_{3,n-1} \\ -\chi_{4,1} & \chi_{4,2} & -\chi_{4,3} & \varphi_4 & \ldots & \mp\chi_{4,n-1} \\ \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ \pm\chi_{n-1,1} & \mp\chi_{n-1,2} & \pm\chi_{n-1,3} & \mp\chi_{n-1,4} & \ldots & \varphi_{n-1} \end{vmatrix}.$$

La somme $\Sigma a_h x_h^2$ désigne la quantité

$$a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + \ldots + a_{n-1} x_{n-1}^2.$$

La quantité a_h s'obtient en supprimant dans le déterminant Δ la $h^{\text{ième}}$ ligne et la $h^{\text{ième}}$ colonne.

La somme $\Sigma b_{\beta,\zeta} x_\beta x_\zeta$ désigne la quantité

$$b_{1,2} x_1 x_2 + b_{1,3} x_1 x_3 + \ldots + b_{1,n-1} x_1 x_{n-1} + b_{2,3} x_2 x_3 + \ldots + b_{n-2,n-1} x_{n-2} x_{n-1}.$$

On obtient $b_{\beta,\zeta}$ en supprimant, dans le déterminant Δ, la $\beta^{\text{ième}}$ ligne et la $\zeta^{\text{ième}}$ colonne.

Si l'on suppose que $k_1 = k_2 = \ldots = k_\lambda = 1$, on retrouve la formule de la page 396 de l'Ouvrage cité (un cas particulier de cette formule, étudié à la page 191, contient une faute d'inattention).

Si l'on suppose que deux événements sont seuls possibles à chaque épreuve (une seule variable) et que les groupes sont identiques avant d'être différenciés par le hasard, on retrouve une formule connue, due à Bienaymé.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Les diverses formes du principe de Dalembert et les équations générales du mouvement des systèmes soumis à des liaisons d'ordre quelconque.* Note de M. **Et. Delassus**, présentée par M. Appell.

Dans des Notes antérieures, j'ai montré comment on pouvait progressivement s'élever à la notion de mouvement parfait pour toutes les liaisons de première classe et pourquoi cette notion ne persistait pas au delà.

Soient

$$\Sigma(P+Q)\,\delta q$$

le travail virtuel des forces d'inertie et des forces données, calculé sur le système holonome obtenu en considérant les q comme indépendants et

$$F_1(q'')=0, \quad \ldots$$

toutes les équations du second ordre de la liaison L. Ces dernières équations sont linéaires aux q'' et nous désignons par

$$\Phi_1(q''), \quad \ldots$$

les termes aux q'' dans les F. Lorsque L est finie ou linéaire du premier ordre, ses équations du premier ordre étant

$$f_1(q')=0, \quad \ldots,$$

et les parties homogènes du premier degré des f étant

$$\varphi_1(q'), \quad \ldots,$$

il résulte de ce que les F sont alors uniquement les dérivées des f que les fonctions Φ sont identiques aux φ.

Dans la première étape, le principe de Dalembert s'introduit sous la forme :

$$\Sigma(P+Q)\omega=0,$$

est une conséquence des équations

$$\varphi_1(\omega)=0, \quad \ldots,$$

en interprétant les ω comme étant les δq.

Quand on s'élève au cas suivant, on part des équations déduites du principe analytique et l'on retombe sur des équations qui l'expriment encore; les ω deviennent ici de simples variables auxiliaires sans signification mécanique. On remarque en outre que, dans les deux premiers cas, les relations entre les ω peuvent aussi s'écrire

$$\Phi_1(\omega)=0, \quad \ldots$$

Si l'on continue la généralisation, cette forme, au moyen des Φ, continue à exister et l'on arrive ainsi à la *forme analytique générale du principe de Dalembert pour tous les mouvements parfaits :*

La somme

$$\Sigma(P+Q)\omega$$

est nulle pour tous les systèmes de valeurs des ω satisfaisant aux équations

$$\Phi_1(\omega) = 0, \qquad \ldots$$

obtenues au moyen des équations du second ordre de la liaison.

2. Il résulte de là que *les équations de Lagrange avec multiplicateurs s'appliquent directement à toutes les liaisons de première classe*, à condition de former la portion de ces équations qui est relative aux multiplicateurs au moyen des équations du second ordre de la liaison.

3. Si, dans toutes les expressions où figurent ces quantités, on considère t, les q et les q' comme constantes et les q'' comme variables, les variations de ces q'' satisferont aux équations

$$\delta\, F_1(q'') = \Phi_1(\delta q'') = 0, \qquad \ldots$$

donc pourront être prises pour variables ω. Si l'on tient compte de la forme, $-\frac{\partial S}{\partial q''}$, donnée par M. Appell aux coefficients P, la somme de Dalembert deviendra alors

$$\sum\left(-\frac{\partial S}{\partial q''} + Q\right)\delta q'' = -\,\delta[S - \Sigma Q q''] = -\,\delta R.$$

On retombe ainsi sur le principe du minimum de la fonction R et les équations de M. Appell.

4. Faisons sur les ω une substitution linéaire et homogène, $\sigma_1, \ldots, \sigma_n$ étant les nouvelles variables, les coefficients pouvant dépendre des q et des q', mais le déterminant n'étant pas nul. La somme de Dalembert deviendra

$$\Sigma \mathfrak{P} \sigma$$

et devra être nulle pour tous les σ vérifiant les équations linéaires et homogènes

$$\Psi_1(\sigma) = 0, \qquad \ldots,$$

transformées des équations Φ.

5. Considérons un solide ayant un point fixe et soumis à une autre liaison de première classe. Interprétant les ω comme des δq, déterminons la substitution de façon que les équations

$$\begin{cases} \sigma_1 = 0, \\ \sigma_2 = 0, \end{cases} \qquad \begin{cases} \sigma_2 = 0, \\ \sigma_3 = 0, \end{cases} \qquad \begin{cases} \sigma_3 = 0, \\ \sigma_4 = 0, \end{cases}$$

définissent des déplacements de rotation autour des axes; nous retrouverons les équations d'Euler composées, comme dans les cas élémentaires, avec les rotations et les forces données mais complétées par des termes contenant des multiplicateurs de Lagrange et provenant des équations du second ordre.

Il est d'ailleurs à remarquer que de tels termes existent toujours même dans le cas de sliaisons linéaires du premier ordre, mais alors on les obtient, si l'on veut, par les équations du premier ordre et, en général, ils s'introduisent sous forme géométrique.

On pourrait faire le même raisonnement pour le mouvement d'un solide autour du centre de gravité et aussi pour le mouvement de ce centre de gravité; donc : *Les équations d'Euler s'appliquent directement au solide soumis à des liaisons quelconques de première classe*, à condition, comme pour les équations de Lagrange, de prendre des multiplicateurs relatifs aux équations du second ordre de la liaison.

6. Déterminons la substitution par les équations linéaires

$$\Phi_1(\omega) = \sigma_1, \quad \ldots, \quad \Phi_k(\omega) = \sigma_k,$$

auxquelles nous ajouterons $n-k$ équations analogues arbitrairement choisies. Les relations entre les variables σ prendront la forme simple

$$\sigma_1 = 0, \quad \ldots, \quad \sigma_k = 0,$$

et les $\sigma_{k+1}, \ldots, \sigma_n$ seront arbitraires, de sorte que l'équation de Dalembert donnera immédiatement

$$\varphi_{k+1} = 0, \quad \ldots, \quad \varphi_n = 0.$$

équations ne contenant aucune inconnue auxiliaire. Ce sont les équations d'Euler-Lagrange étudiées par M. Hamel, mais généralisées pour toutes les liaisons de première classe. Il est à remarquer que la substitution aux q' de nouvelles variables par les formules mêmes qui donnent les σ au moyen des ω, substitution employée par M. Hamel pour donner *une forme* aux équations d'Euler-Lagrange dans le cas de liaisons linéaires du premier ordre, n'a plus aucun sens quand la liaison est d'un genre plus élevé, car alors elle n'est plus linéaire. Ces équations d'Euler-Lagrange se généralisent donc comme génération mais non comme forme.

7. Il est à remarquer que toutes les méthodes précédentes exigent, pour

obtenir des équations sans inconnues auxiliaires, une résolution d'équations du premier degré et qu'elles ne diffèrent, au fond, que par le moment où l'on fait intervenir cette résolution dans le calcul général. La méthode d'Euler-Lagrange l'exige au début. Les équations de Lagrange et celles de M. Appell donnent la faculté de la faire soit au début, soit à la fin.

ÉLASTICITÉ. — *Sur un paradoxe des plaques rectangulaires uniformément chargées*. Note de M. **Mesnager**, présentée par M. L. Lecornu.

Dans son très remarquable Mémoire de 1820 *Sur la flexion des plans élastiques*, Navier ayant obtenu, sous forme d'une série double, une expression de la flèche des plaques rectangulaires posées, supportant une charge uniformément répartie, a écrit (p. 22) :

« La série contenue dans cette expression converge très rapidement, et l'on ne commettra dans les applications qu'une erreur insensible en se bornant au premier terme. »

Sa formule de la flèche est (en adoptant les notations suivantes pour la facilité des comparaisons) : p la charge par unité de surface, a et b les demi-côtés du rectangle, I le moment d'inertie de la plaque par unité de largeur, ou $\frac{h^3}{12}$ et a_1 le coefficient d'élasticité propre aux plaques,

$$f = \frac{256\,pa^4 b^4}{\pi^6 a_1 \mathrm{I}(a^2+b^2)^2} = \frac{pa^4}{a_1 \mathrm{I}}\,0,0667.$$

Cette formule est identique à celle qu'a donnée de Saint-Venant dans les notes de la traduction de la *Théorie de l'élasticité*, de Clebsch (p. 748). Dans sa Thèse de Doctorat, en 1900, M. Estanave, en utilisant la méthode de Maurice Levy, qui donne un développement en série simple, a obtenu, en en calculant deux termes, une expression inférieure d'environ 3 pour 100 à la précédente ; le coefficient est de 0,065. La série étant à termes décroissants alternativement positifs et négatifs, il a ajouté : « Nous ne calculerons pas le troisième terme, il est d'un ordre, quant à son facteur numérique, supérieur à celui des $\frac{10}{1000}$. »

Considérons une plaque circulaire de même épaisseur, de même matière, reposant sur une circonférence inscriptible dans le carré ABCD. Sa flèche est

$$f = \frac{5\,pa^4}{64\,a_1 \mathrm{I}} = \frac{pa^4}{a_1 \mathrm{I}}\,0,0782\ldots$$

On aboutit donc à cette conclusion, *a priori* inattendue, qu'il faut ajouter 17 pour 100 à la flèche de la plaque carrée pour obtenir la flèche de la plaque circulaire inscrite dans la plaque carrée.

On trouve dans la traduction de Clebsch (p. 897) une note, relative à une addition à la page 751, qui signale une série divergente dans l'étude faite pour la plaque rectangulaire chargée d'un poids unique; mais il ne semble pas qu'on puisse rien relever de pareil dans la théorie de la plaque uniformément chargée.

En tenant celle-ci pour exacte, on arrive à cette conclusion que le long du cercle inscrit tracé sur la plaque un certain nombre de points se soulèvent sous la charge. En effet, considérons la plaque rectangulaire uniformément chargée. Coupons-la suivant le cylindre circulaire concentrique inscrit dans le carré d'appui, nous pouvons le faire sans rien changer à sa forme, à condition d'appliquer le long de ce contour des réactions verticales et des moments dirigés suivant les tangentes au contour (car les moments suivant les normales à ce contour peuvent être remplacés par des réactions verticales). L'équilibre exige que la somme des réactions verticales soit égale à la charge.

Sans modifier les forces et moments, imaginons que nous encastrions le centre de la plaque sur un appui horizontal infiniment petit. Nous pouvons envisager la déformation de cette plaque comme la superposition de deux déformations dues : 1° à la charge uniforme et aux réactions du contour; 2° aux moments fléchissants appliqués au contour.

En changeant la répartition des forces verticales appliquées au contour, on ne changera pas la hauteur moyenne de ce contour par rapport au centre. En effet, cette hauteur moyenne est la somme des hauteurs moyennes dues à chacune des forces verticales et chacune agit indépendamment des autres et de la même façon, quel que soit le point du contour où on l'applique.

Donc la hauteur moyenne sera égale à la flèche de la plaque circulaire posée. Or les contours coïncident aux points de contact du cercle et du carré. Donc, entre ces points, le niveau de la plaque carrée devra être plus élevé en certains endroits, s'il n'est pas égal partout.

Faisons le même raisonnement pour les moments que pour les réactions verticales. La flèche due à ceux-ci devra être négative, puisque la flèche de la plaque circulaire posée est plus grande que celle de la plaque rectangulaire. Donc le moment fléchissant moyen, le long de la circonférence tracée sur la plaque circulaire, est négatif, si l'on convient de compter positifs ceux qui tendent à donner une convexité vers le bas.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la production des marées statiques de la deuxième sorte dans un océan répondant à une loi quelconque de profondeur.* Note de M. E. Fichot, présentée par M. Ch. Lallemand.

Dans une Note publiée en 1903 [1], Lord Rayleigh annonçait que les courants permanents, caractéristiques des marées statiques de la seconde sorte, ne pouvaient prendre naissance dans un océan limité par des barrières continentales non dirigées suivant des parallèles; de telle sorte que, contrairement aux conclusions auxquelles avait été conduit S.-S. Hough par ses recherches sur le temps d'amortissement des ondes, les marées à longue période se conformeraient bien, dans la réalité, à la théorie de l'équilibre, mais pour une raison toute différente de celle qu'avait donnée Laplace en invoquant l'action du frottement.

Ce résultat, qui avait l'avantage de fournir une base plus solide aux comparaisons faites par G.-H. Darwin et W. Schweydar dans le but de déterminer le coefficient de rigidité de la Terre, fut accepté sans réserves par G.-H. Darwin [2] et ne paraît pas avoir été, depuis, l'objet d'aucun commentaire.

Je me propose, en reprenant l'analyse de Lord Rayleigh, de préciser ce qui semble devoir être retenu de la conclusion trop absolue de l'illustre savant.

En prenant le rayon de la Terre pour unité, et représentant par u, v les composantes du déplacement d'une molécule vers le Sud et vers l'Est, par ζ la surélévation et ζ_0 sa valeur d'équilibre, par ω la vitesse angulaire de rotation, par θ la colatitude, ψ la longitude et h la profondeur, les équations de Laplace peuvent s'écrire

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{d^2u}{dt^2} - 2\omega\cos\theta\frac{dv}{dt} = -g\frac{d}{d\theta}(\zeta-\zeta_0),\\ &\frac{d^2v}{dt^2} + 2\omega\cos\theta\frac{du}{dt} = -g\frac{d}{\sin\theta\, d\psi}(\zeta-\zeta_0),\\ &\zeta = -\frac{1}{\sin\theta}\left[\frac{d(hu\sin\theta)}{d\theta} + \frac{d(hv)}{d\psi}\right].\end{aligned}\right.$$

D'après la théorie générale des petites oscillations, les marées statiques de la deuxième sorte ne peuvent intéresser que les systèmes auxquels leur constitution mécanique permet une oscillation propre se réduisant à une circulation permanente qui ne trouble pas la surface libre. De tels mouvements se produiront dans l'Océan

---

[1] *Phil. Magaz.*, 6e série, t. V, 1903, p. 136.

[2] *Encyklop. der math. Wissensch.*, VI, 1, 6 : *Bewegung der Hydrosphäre*, 1908, p. 65.

si l'on peut satisfaire aux équations obtenues en annulant à la fois

$$\zeta_0, \quad \frac{d^2 u}{dt^2}, \quad \frac{d^2 v}{dt^2} \quad \text{et} \quad \frac{d\zeta}{dt},$$

soit

(2)
$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{du}{dt} = -\dfrac{g}{2\omega \sin\theta \cos\theta}\dfrac{d\zeta}{d\psi}, \qquad \dfrac{dv}{dt} = \dfrac{g}{2\omega\cos\theta}\dfrac{d\zeta}{d\theta}, \\ \dfrac{\partial(h \text{ séc } \theta, \zeta)}{\partial(\theta, \psi)} = 0. \end{array}\right.$$

Si la profondeur est *constante* ou, plus généralement, *fonction de la latitude seule*, on devra donc avoir

$$\frac{d\zeta}{d\psi} = \frac{du}{dt} = 0,$$

et $\frac{dv}{dt}$ sera constant le long de chaque parallèle : la déformation statique produite sera symétrique par rapport à l'axe polaire et les courants seront dirigés suivant des parallèles.

Lord Rayleigh en conclut que tout mouvement permanent deviendrait impossible s'il existait une barrière continentale s'étendant d'un pôle à l'autre.

La présence d'une barrière imposant la condition d'annuler en chacun de ses points la composante normale du déplacement, cette déduction est, en effet, justifiée *avec la loi supposée de profondeur*.

Mais Lord Rayleigh ne considère pas qu'en général la fonction ζ est simplement assujettie à être de la forme $\mathcal{F}(h \text{ séc } \theta)$ et que les trajectoires des molécules sur la surface libre sont les lignes le long desquelles on a $\zeta = \text{const.}$, c'est-à-dire $h \text{ séc } \theta = \text{const.}$

Pour que la marée statique de deuxième sorte ne puisse se produire, la disposition des rivages devrait donc être telle qu'*aucune* de ces trajectoires ne puisse se fermer; mais la ligne de côte étant elle-même une ligne de courant correspondant au minimum zéro de h séc θ, la profondeur serait alors nulle sur toute la surface des mers.

Il convient cependant de réserver le cas, d'ailleurs purement théorique et très éloigné des conditions naturelles, où il n'existerait aucun point isolé de profondeur nulle et où tous les maxima de la fonction h séc θ, ainsi que ses minima différents de zéro, se trouveraient répartis sur certaines portions de la ligne de côte constituées par des falaises. L'hypothèse envisagée par Lord Rayleigh rentre précisément dans cette catégorie très spéciale, puisque les maxima et minima définissent alors autant de parallèles qui sont tous interceptés par la barrière côtière.

En général donc, rien ne s'opposera à la production d'une marée statique de la seconde sorte, dont l'écart avec la marée d'équilibre proprement dite, variable avec l'étendue des aires de circulation permanente, dépendra de la loi de profondeur et de la distribution des continents.

AÉRONAUTIQUE. — *Sur le vol des oiseaux dit « vol à la voile ».* Note [1] de M. **Vasilesco Karpen**, présentée par M. Lippmann.

On dit qu'un oiseau vole à la voile lorsqu'il se soutient et se déplace dans l'air sans travail, le mouvement insignifiant et peu fréquent des ailes, semblable à celui de la voilure des navires, se réduisant à leur changement d'orientation.

Les équations du mouvement de l'oiseau voilier, que j'ai établies en adoptant pour la résistance de l'air les formules de la théorie de l'aéroplane, ainsi que quelques mesures faites sur des voiliers, m'ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles l'énergie nécessaire au vol pouvait être entièrement empruntée au vent.

Supposons l'oiseau ailes déployées dans l'attitude du vol et, soient au temps t, h la hauteur de l'oiseau, V sa vitesse horizontale, β sa vitesse relativement à l'air, v et b les vitesses horizontale et verticale du vent, v' l'accélération géométrique $\left[\frac{dv}{dt}\right]$ du vent, ρ le rayon de courbure de la trajectoire relative décrite par l'oiseau.

Je supposerai que l'angle $\frac{1}{\beta}\left(\frac{dh}{dt}-b\right)$ que fait β avec l'horizontale est assez petit pour que β puisse être confondue avec sa projection, et que l'oiseau s'arrange de façon à attaquer toujours de front, c'est-à-dire que son plan de symétrie est parallèle à β. On a géométriquement

$$[\mathrm{V}] = [v] + [\beta] \qquad \text{et} \qquad \left[\frac{d\mathrm{V}}{dt}\right] = \left[\frac{dv}{dt}\right] + \left[\frac{d\beta}{dt}\right],$$

$\left[\frac{d\beta}{dt}\right]$ étant la résultante de l'accélération tangentielle $\frac{d\beta}{dt}$ et de l'accélération normale $\frac{\beta^2}{\rho}$.

Soit γ l'angle de $[dv]$ avec $-[\beta]$.

L'oiseau est soumis au poids P et à la réaction de l'air qui se compose des deux

(1) Présentée dans la séance du 11 novembre 1912.

forces

$$KS\beta^2 i \quad \text{et} \quad KS\beta^2 i^2 + K'S'\beta^2,$$

l'une normale à la direction du mouvement relatif, située dans le plan de symétrie de l'oiseau, l'autre parallèle à la vitesse relative. K et K′ sont des coefficients numériques, i l'angle d'attaque, S la surface de sustentation, S′ la section du « maître couple » de l'oiseau.

Je négligerai les modifications que l'oiseau doit introduire dans la forme et la position des ailes et de la queue pour faire passer la réaction de l'air par le centre de gravité, pour virer, pour diriger son plan de symétrie suivant β et l'incliner au besoin de l'angle λ sur la verticale; je négligerai aussi l'effet de l'accélération du vent vertical que je suppose constant ou lentement variable.

Projetons le mouvement sur la projection horizontale de $-[\beta]$, sur une horizontale normale à $[\beta]$, et sur une verticale; il vient après quelques éliminations, en supposant i petit et en faisant les approximations habituelles :

$$(1) \quad \frac{P}{g}\left(v'\cos\gamma + \frac{d\beta}{dt}\right) + \frac{P'b}{\beta} = \frac{P'^2}{KS\beta^2} + K'S'\beta^2 + \frac{P^2}{KSg^2}\left(\frac{v'\sin\gamma}{\beta} + \frac{\beta}{\rho}\right)^2 + \frac{P'}{\beta}\frac{dh}{dt},$$

$$(2) \quad \frac{P}{g}\left(v'\sin\gamma + \frac{\beta^2}{\rho}\right) = P'\operatorname{tang}\lambda,$$

$$(3) \quad P' = P\left(1 + \frac{1}{g}\frac{d^2h}{dt^2}\right) = KS\beta^2 i \cos\lambda.$$

P′ est ce que l'on pourrait appeler le poids apparent, c'est la force verticale réellement équilibrée par la poussée de l'air.

Les termes du premier membre de l'équation (1) représentent l'énergie, par unité de distance relative parcourue, empruntée au vent horizontal et au vent vertical, *c'est le travail moteur;* les trois premiers termes du deuxième membre représentent l'énergie dépensée pour le soutènement, la pénétration, et celle dépensée du fait de l'inclinaison du plan de symétrie sur la verticale, *c'est le travail résistant;* enfin le dernier terme représente la variation de l'énergie potentielle.

Le vent (v et b) étant donné, les équations précédentes déterminent le mouvement si l'on se donne la trajectoire relative et la vitesse de l'oiseau sur cette trajectoire.

Le problème du vol à la voile par un vent donné, revient à trouver une trajectoire et une vitesse relatives telles que la hauteur moyenne de l'oiseau puisse être maintenue ou augmentée.

En l'absence d'un vent vertical, si l'on confondait P avec P′ et si l'on négligeait les pertes dans les virages, l'équation (1) montre que la meilleure trajectoire relative serait celle pour laquelle γ est constamment nul, et la

meilleure vitesse la vitesse :

$$\beta_0 = \frac{\sqrt{P}}{\sqrt[4]{KK'SS'}},$$

rendant minimum la somme des deux premiers termes de l'équation (1).

Dans le cas général, trajectoire et vitesse relatives seront voisines de celles définies ci-dessus.

Ainsi : *la manœuvre que l'oiseau voilier doit exécuter pour profiter au mieux des variations de la vitesse horizontale du vent, consiste à diriger constamment, et autant que possible, sa vitesse relative dans un sens contraire à celui de l'accélération du vent, et à garder à cette vitesse une valeur voisine de celle qui rend minimum le travail nécessaire pour la sustentation et la pénétration par unité de distance relative parcourue.*

Cette manœuvre est-elle physiologiquement acceptable ? Peut-elle être instinctivement exécutée ? Il semble que oui, car si pendant le vol, l'oiseau ne peut pas sentir le vent, il en sent à coup sûr la direction de l'accélération, il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'il vire instinctivement de façon à lui faire face.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *La théorie de la relativité et la cinématique.* Note de M. **Émile Borel.**

En étudiant géométriquement la théorie de la relativité, sous la forme que lui a donnée le regretté Minkowski, j'ai été conduit à des conséquences que je voudrais brièvement résumer [1].

1. Considérons trois systèmes (A), (B), (C), respectivement animés de mouvements de translation uniformes. Désignons par γ la vitesse de (B) par rapport à (A), vitesse mesurée par des observateurs liés à (A), en prenant

[1] M. Paul Langevin, à qui j'ai communiqué les résultats que j'avais obtenus, m'a appris que l'une des formules auxquelles je suis arrivé a été indiquée par M. Sommerfeld dans la *Physikalische Zeitschrift*, dès 1909. Mais il ne semble pas que la notion d'*espace cinématique*, sous la forme précise que je lui donne, ait été mise en évidence. On ne la trouve pas, en tout cas, dans les exposés synthétiques tels que celui de M. Laue (*Das Relativitätsprincip*, 1911) ou celui de MM. E.-B. Wilson et G.-N. Lewis (*Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, novembre 1912), postérieurs à la publication de M. Sommerfeld.

pour unité la vitesse de la lumière (pour ces observateurs); nous désignerons de même par β la vitesse de (C) par rapport à (A), et enfin par A l'angle des directions de γ et de β. Nous définirons de même la vitesse α et les angles B et C. On doit observer que la théorie de la relativité entraîne que la vitesse de (A) par rapport à (B), mesurée dans (B), est égale au nombre γ que nous avons défini. Nous poserons, suivant une transformation bien connue : $\alpha = \operatorname{th} a$, $\beta = \operatorname{th} b$, $\gamma = \operatorname{th} c$. Les nombres positifs a, b, c, sont ce que l'on peut appeler les vitesses *vraies*.

Cela posé, la formule d'addition des vitesses que l'on doit à M. Einstein exprime que les relations entre a, b, c, A, B, C sont précisément celles qui lient, sur une surface à courbure constante négative, les côtés et les angles d'un triangle. La formule de M. Einstein donne, en effet, l'une de ces relations [1] et la parfaite symétrie de nos définitions entraîne les deux autres; la connaissance de b, c, A permet ainsi de connaître, non seulement a, *mais les angles* B *et* C.

2. Étant donnés divers systèmes animés de mouvements de translation uniformes, on peut représenter leurs vitesses par les extrémités de vecteurs ayant comme origine commune un point O qui correspond au système que l'on suppose au repos. En cinématique classique, on peut prendre comme origine des vecteurs-vitesses un autre point quelconque A, correspondant à un système (A) regardé comme fixe; *les vitesses des autres systèmes sont représentées par les mêmes points*. Il est naturel d'appeler *espace cinématique* l'espace des *points-vitesses* tels que A; en cinématique classique, l'espace cinématique est l'espace euclidien.

Le principe de relativité correspond à l'hypothèse que *l'espace cinématique est un espace à courbure constante négative*, l'espace de Lobatchewski et Bolyai. La valeur du rayon de courbure est la vitesse de la lumière. On peut observer que, dire que l'espace des géomètres est euclidien, c'est dire qu'il n'y a aucune longueur privilégiée, aucune unité absolue de longueur. Or, les théories physiques conduisent à admettre que la vitesse de la lumière est une unité absolue de vitesse. Il est donc assez naturel que la courbure de l'espace cinématique soit en relation avec cette unité.

3. La notion d'espace cinématique conduit à représenter par un point un système animé d'une translation uniforme et par une courbe un système

---

[1] C'est cette relation qu'a donnée M. Sommerfeld.

animé d'une translation variable; on est ainsi amené à présenter, sous une forme géométrique très simple, la théorie des accélérations intrinsèques et par suite la dynamique; mais je me bornerai aujourd'hui à l'étude purement *cinématique* du mouvement, dans laquelle la définition du temps n'intervient pas explicitement ([1]).

4. Si l'on considère deux points A et B voisins sur la surface d'une sphère, il y a une certaine difficulté à définir les directions parallèles dans les plans tangents en A et en B, puisque ces plans ne sont pas eux-mêmes parallèles. On est conduit cependant, si les points A et B sont très voisins, à regarder les tangentes en A et B à l'arc de grand cercle AB et les perpendiculaires à ces tangentes comme formant deux systèmes correspondants d'axes rectangulaires, par rapport auxquels on peut définir la correspondance entre les directions en A et les directions en B. Si le point A décrit une courbe fermée ou, pour plus de netteté, un polygone dont les côtés sont de très petits arcs de grand cercle, on pourra ainsi définir de proche en proche la correspondance entre les directions qui seront dites parallèles. On sait que, lorsqu'on sera revenu au point de départ, les axes, supposés à chaque instant parallèles aux axes au point voisin, auront en réalité tourné d'un angle égal à la surface du polygone sphérique (le carré du rayon de la sphère étant pris comme unité de surface). Le même phénomène se produit lorsqu'on veut définir les directions des vitesses aux divers points de l'espace cinématique. En deux points très voisins A et B, c'est-à-dire dans deux systèmes (A) et (B) dont le mouvement relatif est une translation uniforme de vitesse très faible, on regardera comme axes parallèles les trièdres définis par la direction de la vitesse relative et par deux plans rectangulaires contenant cette direction. Il semble que ce soit là le seul moyen, pour un observateur lié à un système animé d'un mouvement non uniforme de *conserver la notion de la direction*.

On est ainsi conduit à la conséquence suivante : si le point vitesse d'un système (A) décrit un contour fermé (que nous supposons plan, pour simplifier), les axes restés fixes pour l'observateur lié à (A) se trouvent, pour un observateur dont la vitesse a été toujours égale à la vitesse initiale et finale de (A), avoir tourné d'un angle égal à l'aire du contour. Cet effet du

---

([1]) La considération des triangles pseudo-sphériques rectangles, pour lesquels on a $\operatorname{ch} a = \operatorname{ch} b \operatorname{ch} c$, permet de simplifier beaucoup les calculs relatifs au temps propre, notamment dans l'étude des mouvements uniformément accélérés.

second ordre pourrait se déduire de la contraction de Lorentz à laquelle la notion d'espace cinématique est équivalente ; il revient à ceci : *un système que les observateurs liés au système croient constamment en translation peut paraître animé d'un mouvement de rotation à des observateurs extérieurs.*

Cet effet ne sera, bien entendu, sensible que pour des mouvements périodiques très rapides. Prenons comme unité de longueur le centimètre, l'unité de temps étant telle que la vitesse de la lumière soit égale à l'unité et considérons un mouvement défini par les équations $x = A\cos\omega t$, $y = A\sin\omega t$. Les vitesses sont de l'ordre de $A\omega$ et leurs carrés de l'ordre de $A^2\omega^2$; tel est l'ordre de grandeur de l'angle de rotation pour une période; la vitesse angulaire, c'est-à-dire l'angle de rotation par unité de temps sera de l'ordre de $A^2\omega^3$. Pour les vibrations lumineuses, ω est de l'ordre de 10^5 (puisque, avec nos unités, les périodes sont égales aux longueurs d'onde); même avec des élongations A très petites, de l'ordre de 10^{-12}, on obtient une vitesse angulaire 10^{-9}, c'est-à-dire 30 tours par seconde ([1]).

Dans l'hypothèse moléculaire, il n'y a pas lieu de se préoccuper de la théorie de la rotation du corps solide, mais seulement des mouvements des particules qui le composent. Il est assez curieux d'observer que la théorie de la relativité entraîne la conséquence que les mouvements de rotation qui apparaissent aux observateurs au repos peuvent être expliqués par des hypothèses dans lesquelles les mouvements intrinsèques seraient exclusivement des mouvements de translation.

PHYSIQUE. — *Sur les tourbillons cellulaires isolés.* Note de M. C. **Dauzère**, présentée par M. Deslandres.

Les expériences sur les tourbillons cellulaires que je poursuis depuis quelques mois m'ont conduit à la découverte des tourbillons isolés; j'ai décrit leur formation et leurs changements dans deux Notes, présentées à l'Académie des Sciences en 1912 ([2]). Des photographies représentant ces tourbillons ont été insérées dans la dernière Note, figure 2. Elles montrent de longues *coupures* parallèles, occupant les espaces sans tourbillons qui séparent les colonies de cellules. Ces coupures sont moins nettes dans la photographie que les tourbillons eux-mêmes; elles paraissent beaucoup plus serrées : elles indiquent une division du liquide par les courants de

---

([1]) Dans ces calculs approximatifs, on a négligé les facteurs tels que 2π.

([2]) C. Dauzère, *Comptes rendus*, 15 avril 1912, p. 974; t. 155, 5 août 1912, p. 394.

convection bien différente de celle qui donne naissance aux cellules voisines. On peut se demander quelle est la raison de l'existence simultanée de ces deux modes de division dans la nappe liquide.

En regardant attentivement cette nappe, on s'aperçoit que la région des coupures apparaît toujours un peu trouble, ou plutôt il semble qu'un voile léger s'étende sur la surface, tandis que, dans la région des cellules, le liquide est parfaitement transparent. Ce voile est produit par des parcelles solides très fines, nageant sur la surface libre et plus ou moins agglutinées entre elles, de manière à former une sorte de membrane mauvaise conductrice qui isole le liquide sous-jacent de l'atmosphère ambiante. Le refroidissement par la face supérieure de la nappe est alors beaucoup moins actif, la convection calorifique est beaucoup plus lente, ainsi que la régularisation des tourbillons, qui ne dépasse pas la phase des coupures décrite par M. Bénard ([1]).

La membrane superficielle est formée de la manière suivante :

On obtient des tourbillons isolés en opérant avec une cire qui a subi une ébullition prolongée avec l'eau pure ou mieux avec une solution alcaline étendue; la cire qui a été ainsi traitée, ajoutée à la cire ordinaire, lui communique ses propriétés. Le traitement a eu pour conséquence une saponification partielle; le savon solide obtenu se présente sous forme de fines parcelles, un peu gélatineuses, qui restent en suspension dans la cire fondue et ne se dissolvent ou ne fondent elles-mêmes complètement qu'à une température supérieure à 100°. A 90° la division cellulaire hexagonale s'établit immédiatement dans toute la nappe aussitôt qu'on a versé la cire dans la cuvette à fond plat horizontal où l'on fait l'expérience. Les parcelles solides sont entraînées par les courants de convection; elles se rassemblent à la surface libre sur les contours des cellules et de préférence aux sommets ternaires, comme l'a établi M. Bénard; elles s'y agglutinent et forment une membrane qui s'accroît lentement en allant des contours vers le centre; la surface libre de chaque cellule devient un cercle dont le rayon décroît peu à peu jusqu'à zéro. Ceci explique la disparition progressive des cellules à une température constante inférieure à 100°.

Si l'on chauffe lentement la nappe avant que tous les tourbillons aient disparu, la matière solide formant la membrane superficielle se dissout peu à peu; la dissolution a lieu de préférence sur les bords des tourbillons restants, et l'on voit ceux-ci grossir; leurs dimensions deviennent bientôt supérieures à celles des cellules hexagonales stables de l'état permanent limite, ils se divisent alors par scissiparité de manière à donner naissance à une colonie de cellules comme nous l'avons expliqué ailleurs.

([1]) H. Bénard, *Revue générale des Sciences*, 1906, p. 1316.

Les bords des tourbillons isolés sont circulaires, ceux des cellules qui se trouvent aux limites de la colonie sont des courbes régulières dont la courbure est déterminée par la tension de la membrane superficielle comme dans les expériences de Plateau sur les lames de liquide glycérique.

L'état dans lequel se trouve la région des coupures peut être réalisé dans la cire ordinaire ou la paraffine fondues en couvrant une partie de la surface par une mince lame de verre transparente. Au-dessous de cette lame, comme au-dessous de la membrane superficielle précédente, la convection est moins active que dans les régions voisines exposées à l'air libre. Il s'y établit une division en coupures qui ne se régularise qu'au bout d'un temps très long, à une température un peu élevée (150° à 160°) à laquelle la cire commence à se décomposer.

Il est préférable, pour observer les deux modes de division, d'opérer avec des sels fondus, dans les limites de température où ils ne sont pas décomposés. J'ai fait quelques essais avec l'azotate de soude, chauffé un peu au-dessus de son point de fusion. Dans ce sel, comme dans la cire, les cellules ou coupures sont beaucoup plus serrées, pour la même épaisseur, lorsque la surface supérieure de la nappe est couverte par une paroi solide. En outre les dimensions des cellules de l'azotate de soude à 340° sont du même ordre de grandeur que celles de la cire entre 80° et 100°.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les différences de potentiel de contact apparentes entre un métal et des solutions électrolytiques.* Note de M. **J. Guyot**, présentée par M. E. Bouty.

Dans une précédente Note, j'ai montré que la différence de potentiel apparente entre une toile métallique dorée et une solution électrolytique L, dans laquelle plonge une électrode réversible M, peut se représenter par l'expression

$$V = V_0 \pm K \log_{10} C.$$

Dans cette formule :

V_0 est une constante ;

K est voisin de $2,30 \frac{RT}{p\varepsilon}$, où R est la constante des gaz, T la température absolue, p la valence de l'ion créé par la dissolution de l'électrode, ε la constante de Faraday, et 2,30 le facteur de transformation des logarithmes décimaux en logarithmes népériens ;

Enfin, C représente indifféremment la concentration de la solution en molécules ou

en ions correspondant à l'électrode, si les solutions soumises à l'expérience sont suffisamment diluées pour que la fraction des molécules dissociées soit voisine de l'unité.

De quoi dépend V_0?

Pour essayer de résoudre cette question, j'ai tout d'abord multiplié les mesures, dans l'intention de rechercher comment varie la différence de potentiel, quand on fait varier la nature de l'électrolyte, sans changer la nature de l'électrode, pourvu qu'il y ait toujours réversibilité.

Les résultats auxquels je suis arrivé me permettent d'énoncer la loi suivante :

Il existe même différence de potentiel apparente entre l'or et des solutions équimoléculaires d'électrolytes qui renferment un ion commun, et qui sont reliées aux appareils de mesure par l'électrode correspondant à cet ion.

En d'autres termes, la force électromotrice de la chaîne

or | air | L | M

prend des valeurs égales pour des solutions d'électrolytes différents, de même concentration, qui renferment toutes l'ion correspondant à l'électrode M.

Voici, en effet, quelques-uns des chiffres qui ont été obtenus :

1° *Solutions de chlorures métalliques avec électrode impolarisable de mercure recouvert de calomel.*

a. Les *chlorures de potassium et de sodium* nous ont donné les résultats suivants :

Concentration des solutions de KCl	0,077	0,0077	0,052	0,0052	0,0264
Différences de potentiel apparentes	0^v,200	0^v,251	0^v,209	0^v,259	0^v,225
Concentration des solutions de NaCl	0,065		0,026		0,00454
Différences de potentiel apparentes	0^v,204		0^v,222		0^v,261

D'où il résulte que si l'on porte en abscisses les logarithmes décimaux des concentrations et en ordonnées les différences de potentiel mesurées, les points figuratifs de ces deux sels se placent sur une même droite.

b. Avec HCl, LiCl, NH^4Cl, $CuCl^2$, $CdCl^2$, les points obtenus se placent sur la droite précédente, ou ne s'en écartent que d'une quantité qui est de l'ordre des erreurs d'expérience.

Exemples :

Solutions de HCl : concentrations.	0,10	0,0456	0,057	0,00227
Différences de potentiel mesurées.	0^v,189	0^v,208	0^v,204	0^v,278
Points de même abscisse sur la courbe de KCl et NaCl	0^v,194	0^v,211	0^v,208	0^v,276

Solutions de $CdCl^2$: concentrations.	0,010	0,005
Différences de potentiel trouvées.	0^v,238	0^v,260
Ordonnées correspondantes de la courbe de KCl	0^v,244	0^v,259

2° *Solutions de sels d'argent avec électrodes d'argent.*
J'ai obtenu en particulier :

Avec		
0,0045	NO^3Ag	0,506
0,0044	CO^3Ag	0,507
0,0047	SO^4Ag^2	0,508

D'autre part, une solution saturée d'oxyde d'argent donne 0^v,438. Si la loi formulée est exacte, on trouve par extrapolation sur la courbe relative aux sels d'argent, que la concentration en AgOH de la solution saturée doit être $1,9 \times 10^{-4}$. Or l'application des procédés analytiques ordinaires ou de diverses autres méthodes physico-chimiques conduit précisément à des valeurs du même ordre (¹).

3° Des mesures effectuées sur SO^4Cu, $CuCl^2$, $(NO^3)^2Cu$ *avec électrode de cuivre*, sur SO^4Zn, $(CH^3CO^2)^2Zn$ *avec électrode de zinc*, sur SO^4Cd, $CdCl^2$ *avec électrode de cadmium*, ont donné des résultats analogues.

Nous pouvons donc conclure de là que la différence de potentiel apparente fournie par des électrodes réversibles ne dépend que de la nature de ces électrodes, résultat qui n'est pas sans analogie avec celui qu'avait obtenu M. Bouty dès 1880, dans l'examen thermo-électrique de divers contacts réversibles *métal | électrolyte*.

Dès lors, si la différence de potentiel vraie L | M, peut, conformément à la théorie de Nernst, se représenter par une expression de la forme

$$L \mid M = \frac{RT}{\varepsilon p} \log c + \text{const.},$$

il faut admettre que la différence de potentiel vraie *air | électrolyte* est, au moins pour les solutions diluées et au degré de précision de nos expériences, indépendante de la nature et de la concentration de l'électrolyte.

(¹) *Tables annuelles de constantes et données numériques*, p. 380.

ÉLECTRICITÉ. — *Prédétermination des caracteristiques des dynamos à courant continu.* Note [1] de M. **E.-J. Brunswick**, présentée par M. E. Bouty.

Pour déterminer l'excitation nécessaire à l'obtention d'une différence de potentiel aux bornes, avec un débit donné, à une vitesse imposée, j'opère ainsi.

Je suppose que les caractéristiques partielles du flux en fonction des forces magnétomotrices, et relatives aux divers éléments du circuit magnétique, ont été déterminées (voir Picou, *Bulletin Soc. Int. Elect.*, 1902).

Je distingue la *zone active*, comprenant l'entrefer et l'induit, où interfèrent le flux émis par la pièce polaire, et le flux global de réaction d'induit; le flux qui en résulte engendre la f. e. m. induite; c'est le flux utile en charge :

$$E_c = U_c + r_A I_{A_q},$$

où U_c est la différence de potentiel aux bornes pour le courant I_{A_q}, et $r_A I_{A_q}$ la chute ohmique dans l'induit.

La f. e. m. induite en charge, est maximum suivant la direction de la zone de variation d'induction nulle. Le flux utile F_c est dirigé à $\frac{\pi}{2}$ sur la f. e. m. E_c.

Le flux de réaction $\mathcal{F}_I$ est orienté suivant le plan de calage des balais, soit comme la f. e. m. induite, à un petit angle φ près, négligeable et représentant l'avance des balais sur la zone de variation d'induction nulle (exigée par la commutation).

Le flux de réaction $\mathcal{F}_I$ se calcule ou se détermine par expérience. Le flux utile $\mathcal{F}_c$, proportionnel à la f. e. m. E_c induite, se calcule simplement.

Les positions relatives des vecteurs étant définies, le diagramme des flux est déterminé ; la résultante $\mathcal{F}_r$ est égale au flux émanant, en charge, du pôle dans la zone active.

Le flux total engendré par l'excitation des bobines inductrices, se développe dans l'inducteur. Il se partage entre la zone active et les dérivations propres à l'inducteur.

Il convient aussi de distinguer les effets magnétiques dus à l'excitation des inducteurs et à l'enroulement d'induit.

---

(1) Présentée dans la séance du 13 janvier 1913.

J'envisage ainsi deux diagrammes distincts : l'un, relatif aux flux en présence dans la zone active exige : flux d'induction utile et flux de réaction équilibrant le flux résultant émanant du pôle dans la zone active ; l'autre, relatif aux forces magnétomotrices.

Le flux résultant dans la zone active exige une excitation qu'on lira sur la caractéristique partielle de la zone active, pour l'entrefer seul. Il faut y ajouter l'excitation pour le flux utile d'induction dans le *fer* (denture et culasse).

La partie rectiligne de la caractéristique partielle de la zone active (entrefer, denture, culasse d'induit), et son prolongement, correspondent à l'entrefer seul, en négligeant, tant qu'il n'y a pas de saturation, l'excitation pour la partie *fer* de cette zone.

Dans la région saturée, la différence des abscisses entre la partie rectiligne « entrefer » et la partie curviligne représente l'excitation pour le fer ; cette approximation, suffisante, fixe l'excitation exigée pour développer le flux utile qui seul traverse la partie « fer ».

Le courant circulant dans l'induit y détermine une excitation qu'on décompose : 1° en une partie correspondant aux ampères-tours induits compris dans le double du décalage ou « réaction démagnétisante », arithmétiquement en opposition avec l'excitation principale des inducteurs ; 2° en une réaction transversale, due au reste de l'enroulement induit ; sa direction moyenne est à $\frac{\pi}{2}$ sur celle de l'excitation principale des inducteurs.

L'excitation nécessaire à la production du flux résultant dans la zone active doit en tenir compte, en affectant vectoriellement la réaction transversale d'un coefficient de réduction approprié.

A la résultante géométrique ainsi obtenue, j'ajoute la réaction démagnétisante, et j'obtiens l'*excitation totale* nécessaire à l'induction pour avoir le flux résultant, en charge, *sous la pièce polaire*.

Cette force magnétomotrice entraîne la production d'un flux dérivé, propre à l'inducteur.

L'excitation nécessitée par l'inducteur seul se relève sur la caractéristique partielle de celui-ci, pour la somme du flux total (émanant de la pièce polaire) et du flux dérivé.

L'*excitation totale* résultante à réaliser sur les inducteurs est égale à la somme de ces excitations.

Un procédé inverse permet de déterminer expérimentalement, sur une

machine de proportions connues, par un essai en court circuit, le flux de réaction pour une intensité donnée.

J'obtiens ainsi, sans calculs laborieux, en partant des dimensions de la machine, et par une comparaison simple, le flux de réaction d'un induit quelconque pour un débit donné.

La méthode pourrait s'appliquer aux alternateurs.

PHYSIQUE. — *Chaleurs latentes de vaporisation et pressions maxima.* Note de M. A. Leduc, présentée par M. E. Bouty.

La détermination de la chaleur de vaporisation à la température d'ébullition normale est relativement facile. Mais il n'en est pas de même à une température quelconque. Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les résultats relatifs au corps le mieux étudié, c'est-à-dire à l'eau, d'après Regnault et d'après Henning. On a :

	Regnault.	Henning.
A 100°	537	538,7
A 130	515,7	518,3
A 160	494	496,6

Une faible part seulement des écarts est due à la différence des échelles thermométriques. On ne s'étonnera pas de trouver des écarts relatifs plus grands pour un corps quelconque, même si la condition de pureté n'intervient pas.

La force élastique maxima des vapeurs semble plus facile à déterminer, bien que nous constations des écarts fort appréciables, même dans le cas de l'eau, entre les déterminations de Regnault, de Batelli et de Holborn et Henning, qui ont trouvé, par exemple :

	Regnault.	Batelli.	Holborn et Henning.
A 120°	149,1 cm	150,3 cm	148,9 cm
A 140	271,8	272,5	271
A 160	465,1	463,4	463,3

Quoi qu'il en soit, il serait très intéressant de pouvoir se dispenser de l'une de ces déterminations et de reporter tout l'effort sur l'autre.

C'est ce qu'on peut faire en appliquant la formule de Clapeyron

$$L = \frac{T}{J}(u' - u)\frac{dF}{dT}, \tag{1}$$

mais *en calculant le volume spécifique u' de la vapeur saturante au moyen de mes formules*, au lieu de s'évertuer à les déterminer expérimentalement. J'ai montré, en effet, que cette détermination directe n'avait donné, en général, que des résultats fort médiocres.

Je me suis proposé, à titre d'exemples, de confronter quelques valeurs de L ainsi calculées avec les valeurs expérimentales pour l'eau, l'éther et le benzène. A cet effet, je combine la formule (1) avec ma formule d'état

$$(2) \qquad MFu' = RT\varphi$$

de la manière suivante :

$$(3) \qquad L = \frac{R}{JM} T^2 \frac{1}{F} \frac{dF}{dT} \left(1 - \frac{u}{u'}\right) \varphi.$$

Le terme correctif $\frac{u}{u'}$ est assez faible pour que l'erreur qu'il comporte soit tout à fait négligeable. Quant au volume moléculaire relatif φ, je l'ai calculé en admettant que les vapeurs d'eau et d'éther sont normales et en tenant compte de ce que la vapeur de benzène ne l'est pas ([1]).

1. *Vapeur d'eau.* — Pressions maxima d'après Holborn et Henning, chaleurs totales d'après Henning, et chaleur spécifique d'après Dietérici.

t.	$\frac{1}{F}\frac{dF}{dT}$.	φ.	$1 - \frac{u}{u'}$.	L calculées.	L observées.	Écart pour 100.
100°.....	0,03566	0,9878	0,9994	540,4	538,7	0,3
130°.....	0,02992	0,9750	0,9985	522	518,3	0,7
160°.....	0,02545	0,9546	0,9968	501	496,6	0,7

Pour mettre à peu près d'accord les données expérimentales utilisées, il faudrait admettre que le coefficient d'écart à la loi de Mariotte de la vapeur d'eau présentât un excès de 15 à 20 pour 100 par rapport aux gaz normaux. Cette hypothèse ne semble d'ailleurs pas fondée.

Remarquons que si l'on admet, d'après P. Chappuis, qu'à 100° $\frac{1}{F}\frac{dF}{dT} = 0{,}03545$, on en déduit $L = 537$, nombre de Regnault.

2. *Éther.* — Pressions maxima d'après Young et Ramsay, L observées d'après Winkelmann (1880). J'ai montré ailleurs que sa vapeur est normale.

([1]) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XIX, p. 473.

t.	$\frac{1}{F}\frac{dF}{dT}$.	φ.	$1-\frac{u}{u'}$.	L calculées.	L observées.	Écart pour 100.
10°......	0,04355	0,9771	0,9983	91,3	92,4	1,2
30......	0,03660	0,9595	0,9964	86,2	89,8	4,4
50......	0,03137	0,9343	0,9935	81,5	86,8	6,5

Pour faire concorder les valeurs de L calculées et observées, il faudrait supposer que la vapeur saturante d'éther se comportât comme un gaz parfait. Ces nombres expérimentaux sont donc *inconciliables*.

3. *Benzène*. — Pressions maxima d'après Young et Ramsay, chaleurs totales d'après Regnault et chaleurs spécifiques d'après Schiff (1886) :

t.	$\frac{1}{F}\frac{dF}{dT}$.	φ.	$1-\frac{u}{u'}$.	L calculées.	L observées.	Écart pour 100.
60°......	0,03551	0,9790	0,9982	98	98,4	+0,45
80......	0,03085	0,9667	0,9970	94,3	94,8	+0,5
100......	0,02712	0,9502	0,9950	92,9	88,1	−4,8

La concordance est ici satisfaisante à la température d'ébullition et à 60°, mais tout à fait insuffisante à 100°. Les expériences seraient donc à reprendre, au moins au-dessus de 80°.

Remarque. — On pourrait craindre que, même si les valeurs de F étaient bien observées, celles de $\frac{dF}{dT}$ fussent beaucoup moins sûres. Mais il arriverait alors que les valeurs de la dérivée seraient tantôt trop grandes et tantôt trop faibles, puisque en définitive

$$F_T = F_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{dF}{dT} dT$$

et que F_T et F_0 sont supposés bien connus. Il en serait donc de même des valeurs calculées de L. On saura immédiatement à quoi s'en tenir.

En conséquence, il semble tout indiqué de reprendre, de préférence, l'étude des pressions maxima, sur des corps purs, bien entendu, et en ayant soin de rapporter les températures à l'échelle thermodynamique (thermomètre normal à gaz parfait).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions chimiques dans les gaz comprimés : étude de la décomposition de l'oxyde d'azote.* Note de MM. E. **Briner** et **Boubnoff**, présentée par M. G. Lemoine.

Des recherches antérieures [1] ont démontré qualitativement la transformation du gaz NO nous l'influence des pression élevées. Nous avons repris l'étude du mécanisme de cette réaction dans des limites plus étendues de pression et de température (de 50^{atm} à 700^{atm}, et de $-80°$ à $+300°$) : nous résumons ici les résultats ainsi obtenus.

Pour éviter l'action de tous corps étrangers, la compression est réalisée en condensant d'abord un volume connu de NO gazeux dans des tubes de verre capillaires, à paroi très épaisse, plongés dans l'air liquide; ces tubes sont ensuite portés et maintenus aux températures convenables, après avoir été fermés au chalumeau. Connaissant la capacité du tube, on déduit de la quantité de NO condensé la pression initiale; d'autre part, la longueur de la colonne liquide formée permet de mesurer la vitesse du phénomène. Pour établir avec précision le caractère de la réaction, nous avons dû procéder à l'analyse, par fractionnements, du contenu des tubes; nous y avons reconnu la présence des corps suivants : N^2, NO, N^2O, N^2O^3 et, de plus, NO^2 dans les tubes portés à la température de 300°.

D'un grand nombre d'expériences (plus de 50 tubes ont été examinés) exécutées dans des conditions variées, nous déduisons que deux réactions primaires se produisent simultanément :

(1) $$NO = \tfrac{1}{2}N^2 + \tfrac{1}{2}O^2,$$

(2) $$NO = \tfrac{1}{2}N^2O + \tfrac{1}{4}O^2$$ [2],

la seconde étant prédominante; les oxydes supérieurs N^2O^3 et NO^2 proviennent de l'action secondaire de l'oxygène sur NO non transformé. Pour des pressions initiales identiques, l'élévation de température a pour effet d'accélérer les transformations (coefficient de température pour 10° : 1,2 à 1,3) et de favoriser la réaction primaire (2) et la formation secondaire [3] de NO^2.

---

(1) Briner et Wroczynski, *Comptes rendus*, t. 149, 1909, p. 1372; *Journ. de Chim. phys.*, t. IX, 1911, p. 105; *Arch. Sc. nat.*, t. XXXII, 1911, p. 389.

(2) Le protoxyde d'azote pur est très stable à l'égard de la compression (*Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 1324). L'azote libéré résulte donc bien de la réaction (1).

(3) Pour comparer l'influence de la pression à celle de la température seule, rappelons les recherches de Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VI, 1875,

La simultanéité de ces diverses réactions explique les résultats négatifs que nous ont fournis les mesures entreprises en vue de déterminer l'ordre de la réaction par les méthodes de la cinétique chimique. A cause de la présence dans la phase liquide des divers corps sus-énumérés, la mesure de la longueur de la colonne de liquide formée ne permet d'évaluer qu'approximativement la vitesse des transformations purement chimiques. Même dans ces conditions, cette mesure fournit des indications très utiles, notamment sur le rôle très important de la pression initiale. Par exemple, à la température ordinaire, pour la pression initiale 700^{atm} environ, la colonne de liquide formée atteint $6^{cm},7$ en 40 minutes, ce qui correspond approximativement à la moitié de la limite; pour la pression initiale 50^{atm}, ce n'est qu'après plus d'un an que nous avons constaté l'existence d'une petite gouttelette bleue, indice de la réaction; d'une manière générale d'ailleurs, les longueurs des colonnes liquides formées sont toujours en rapport avec la pression initiale.

La nature des parois des tubes paraît avoir peu d'influence sur la vitesse de la décomposition de NO opérée par la compression, ainsi que le prouvent les essais comparatifs effectués dans un tube scellé en quartz. Par contre, indépendamment d'une dissolution physique de NO dans N^2O^3 (1), il semble bien, d'après l'allure des courbes représentant la marche du phénomène en fonction du temps, que la pression de N^2O^3 exerce une influence accélératrice sur les transformations.

Pour expliquer le mécanisme de la décomposition, on pourrait être tenté d'invoquer la présence, comme corps intermédiaire, d'un polymère $(NO)^2$ dont l'existence a été présumée par Olzewski et Adwentowski (2) en d'autres circonstances; bien que nous l'ayons recherché, nous n'avons pu déceler ce

---

p. 198), qui a trouvé N^2 et N^2O dans les produits de la décomposition du gaz NO à 520°, et celle de Jellinek (*Z. anorg. Chem.*, t. XLIX, 1906, p. 229), qui attribue la décomposition de NO, à partir de 620°, à une réaction du deuxième ordre aboutissant à N^2 et O^2. La production de N^2O, par action d'une solution alcaline sur NO, signalée par Gay-Lussac, a été étudiée par Sabatier et Senderens (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VII, 1896, p. 366, et par Muster (*Thèse*, Genève 1909). Suivant Emich (*Monatshefte*, t. XIII, p. 90), à 100° cette réaction donne aussi de l'azote.

(1) D'après von Wittorf, qui a étudié les points de congélation du système $NO\text{-}NO^2$, il n'y aurait pas d'autre composé d'addition que N^2O^3 (*Z. anorg. Ch.*, t. XLI, 1904, p. 85).

(2) Olzewski, *Comptes rendus*, t. 100, 1885, p. 940. — Adwentowski, *Anzeiger Akad.*, Cracovie, 1909, p. 742.

polymère au cours de nos expériences et nous pensons, jusqu'à meilleure preuve, qu'il faut en faire abstraction.

De l'ensemble de nos recherches, nous concluons *que la compression du gaz NO agit seulement pour élever la concentration absolue et, par suite, pour accélérer la décomposition de ce corps en produits plus stables*, celle-ci n'ayant pas été observée jusqu'à présent à la pression et à la température ordinaires en raison de son extrême lenteur. Il n'est donc pas nécessaire de supposer, comme le font plusieurs auteurs, que le gaz NO soit, dans les conditions ordinaires, en état de faux équilibre.

PHOTOCHIMIE. — *Loi d'absorption photochimique élémentaire.* Note [1] de MM. **Victor Henri** et **René Wurmser**, présentée par M. Dastre.

La plus ou moins grande sensibilité aux rayons de différentes longueurs d'onde constitue une propriété caractéristique pour chaque corps, il est utile de la désigner par un nom spécial; nous proposons le terme de *susceptibilité photochimique*.

D'après la *loi de l'absorption photochimique* de Grotthus, la susceptibilité photochimique est proportionnelle à l'absorption.

Or on trouve dans la littérature un exemple classique où ce parallélisme n'existe pas; c'est celui de la chlorophylle. En effet, l'assimilation chlorophyllienne présente bien un maximum dans le rouge pour $\lambda = 6700$, qui coïncide avec la première bande d'absorption de la chlorophylle; pour les rayons bleus, au contraire, de $\lambda = 4300$, l'assimilation est deux fois plus faible que dans le rouge, tandis que l'absorption des rayons bleus par la chlorophylle est plus forte que celle des rayons rouges. La figure IV montre bien cette discordance.

Nous avons étudié cette question dans des cas très simples, dans lesquels on peut suivre la vitesse de la réaction chimique et analyser son mécanisme. Dans la présente Note nous donnons les résultats relatifs à l'action des rayons ultraviolets sur des solutions aqueuses d'acétone, d'acétate d'éthyle et l'aldéhyde acétique. Dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, septembre 1912), nous avions déjà donné les premiers résultats relatifs à l'acétone.

(1) Présentée dans la séance du 13 janvier 1913.

La source de rayons ultraviolets est une étincelle condensée entre électrodes de *cadmium*.

En combinant d'une façon appropriée des écrans de verre de différentes épaisseurs, de phénylalanine, d'albumine et d'acétone, pour lesquels nous avons mesuré les coefficients de transparence relatifs à chaque raie du cadmium, nous avons pu isoler des régions assez étroites du spectre. Nous avons de plus mesuré l'intensité de chaque raie ou groupe de raies avec une pile de *Rubens* placée dans le vide.

Résultats. — 1° *Acétone* (*fig.* I). — La courbe d'absorption présente un maximum pour $\lambda = 2650$, la susceptibilité photochimique passe par un maximum pour la même région. La loi d'absorption photochimique s'applique donc dans ce cas.

2° *Acétate d'éthyle* (*fig.* II). — L'absorption croît continuellement pour des rayons ultraviolets de plus en plus courts, la susceptibilité photochimique croît également lorsque λ diminue; par conséquent, la loi d'absorption photochimique s'applique aussi à ce cas.

3° *Aldéhyde acétique* (*fig.* III). — L'absorption présente un maximum pour $\lambda = 2775$, puis diminue, passe par un minimum et augmente de plus en plus pour les rayons ultraviolets extrêmes. La susceptibilité photochimique passe par un maximum qui coïncide avec le maximum d'absorption, mais pour les rayons ultraviolets très courts la susceptibilité photochimique est très faible, tandis que l'absorption est très forte. La loi d'absorption photochimique ne s'applique donc pas à ce cas.

		1° Acétone.		2° Acétate d'éthyle.		3° Aldéhyde acétique.	
Régions spectrales.	Intensités des raies.	Absorption ε.	Susceptib. photochim. σ.	Absorption ε.	Susceptib. photochim. σ.	Absorption ε.	Susceptib. photochim. σ.
3600 à 3200	324	< 1	0,1	»	0,7	2,8	1,3
2980 à 2880 2748	81 113	10	21	»	10	5,3	79
2572 2469	84 28	12	20,8	< 0,54	12	3,2	4,2
2313 2288 2265	753 199 199	3	0,6	7	35	1,2	1,7
2265 2195 2144	199 339 256	0,8	0,5	27	116	9	3,8

On peut donner une explication de cette discordance entre les courbes

d'absorption et de susceptibilité photochimique. La mesure de l'absorption

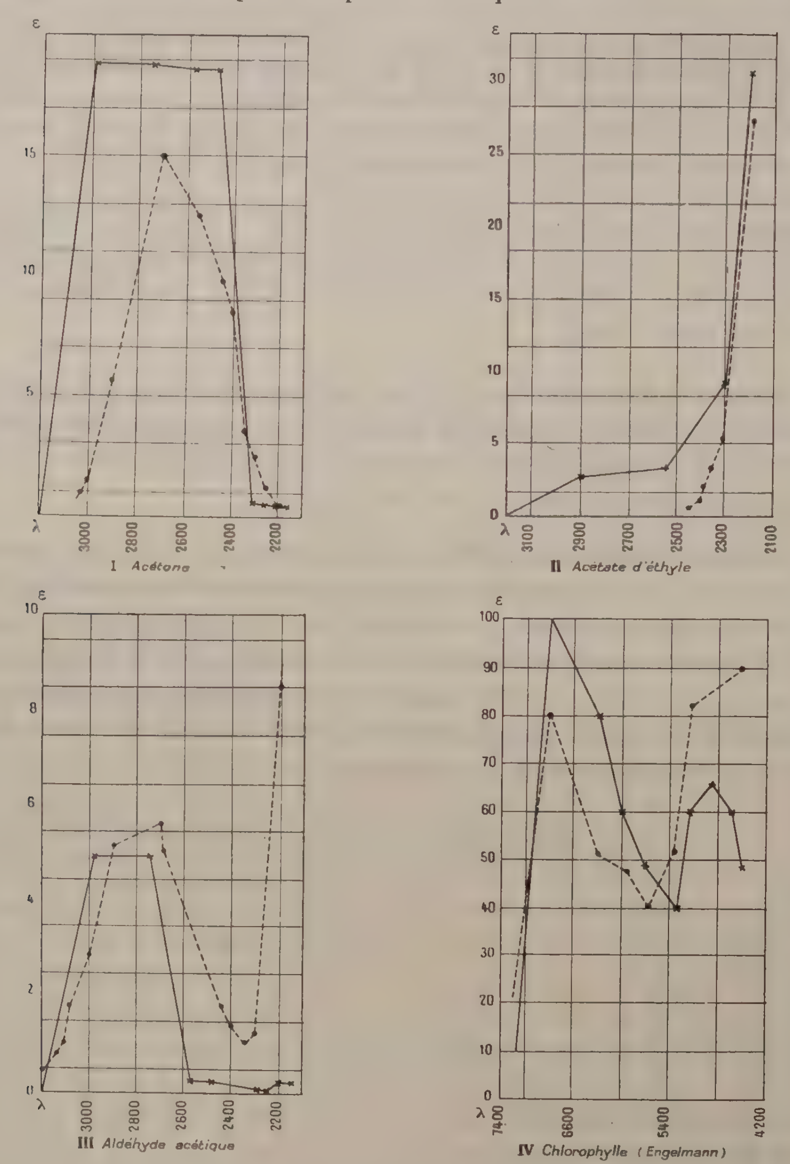


Fig. I à IV. — Coefficients d'absorption et susceptibilités photochimiques de l'acétone, de l'acétate d'éthyle, de l'aldéhyde acétique et de la chlorophylle.
•- - - - - -• absorptions; •————• susceptibilités photochimiques.

des rayons ultraviolets par différents corps organiques, faite par l'un de

nous avec M. Bielecki (*Comptes rendus*, août et décembre 1912), montre que pour l'aldéhyde acétique la bande d'absorption de $\lambda = 2775$ correspond au groupement moléculaire $-C\!\begin{smallmatrix}\mathbin{/\!/}O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, tandis que l'absorption de l'extrême ultraviolet correspond au groupement moléculaire CH^3.

Or la réaction chimique provoquée par les rayons ultraviolets en présence d'eau se produit sur le groupement aldéhydique $-C\!\begin{smallmatrix}\mathbin{/\!/}O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, c'est donc seulement l'absorption due à ce groupement qui doit être importante pour la réaction photochimique. L'absorption des rayons ultraviolets extrêmes ne pourra intéresser que les réactions qui se produisent sur les groupements CH^3.

En résumé, d'une part le spectre d'absorption peut être considéré comme la somme de plusieurs « spectres d'absorption élémentaires » dus aux différents groupements moléculaires qui constituent le corps, d'autre part l'action photochimique se produit seulement sur certains de ces groupements et l'on peut énoncer la loi que *la susceptibilité photochimique d'un corps dépend seulement de la partie du spectre d'absorption qui correspond aux mêmes groupements moléculaires que ceux sur lesquels se produit la réaction.*

La loi d'absorption photochimique devrait donc être appelée *loi d'absorption photochimique élémentaire.* Il en résulte que certains rayons absorbés par un corps seront photochimiquement actifs, tandis que d'autres rayons également absorbés par lui seront seulement transformés en chaleur. De plus des rayons différents pourront produire dans le même corps des réactions chimiques différentes.

PHYSICO-CHIMIE. — *Action des rayons ultraviolets moyens et extrêmes sur l'aldéhyde éthylique : acidification, polymérisation, résinification.* Note de MM. **Daniel Berthelot** et **Henry Gaudechon**, présentée par M. E. Jungfleisch.

Quand on soumet l'aldéhyde éthylique à l'irradiation de l'ultraviolet moyen et extrême, on observe, outre la décomposition en oxyde de carbone et méthane qui a déjà lieu dans l'ultraviolet initial (*Comptes rendus*, t. 156, p. 68), diverses autres altérations : acidification, polymérisation, résinification. Les expériences suivantes sont faites sur le corps pur (bouillant à 21°) en l'absence d'air.

ACÉTIFICATION PAR OXYDATION INTERNE. — On a opéré sur des quantités d'aldéhyde comprises en général entre 30$^{cm^3}$ et 50$^{cm^3}$. Des tubes de verre ou de quartz effilés par un bout ont été remplis entièrement puis fermés au chalumeau. Dans d'autres cas, on a pris soit des fioles plates de quartz, soit des ballons de quartz de 30$^{cm^3}$ à 100$^{cm^3}$ munis de tubes à dégagement et remplis complètement ou partiellement d'aldéhyde, puis purgés d'air par ébullition prolongée. Simultanément on exposait des tubes ou ballons témoins entourés de papier d'étain. La distance des parois des ballons ou flacons à la lampe à mercure était de 35^{mm} à 45^{mm}; on refroidissait les appareils en recouvrant la moitié non irradiée de coton hydrophile refroidi par un courant d'eau. Dans la plupart des cas, on maintenait la température vers 18°-20°, et l'on prenait comme source radiante une lampe Westinghouse de 220^{volts} en régime peu poussé (40^{volts} environ aux bornes).

L'aldéhyde initiale présentait une acidité légère, qu'on a retrouvée exactement au bout de 4 à 6 heures d'exposition, aussi bien dans les tubes témoins que dans les tubes en verre ordinaire, ne laissant passer que l'ultraviolet initial ($\lambda > 0^{\mu},3$). Par suite, dans ces conditions, *l'ultraviolet initial ne transforme pas l'aldéhyde en acide en l'absence d'oxygène.*

Au contraire, après 4 heures d'exposition en ballons de quartz, il a apparu une acidité notable correspondant à 84^{mg} d'acide acétique pour 100$^{cm^3}$ d'aldéhyde, quand l'irradiation s'exerçait sur l'*aldéhyde liquide*, et à 260^{mg} d'acide acétique quand l'irradiation s'exerçait sur l'*aldéhyde en vapeur*. La formation d'acide acétique est accompagnée par l'apparition d'anhydride carbonique dans le gaz de photolyse qu'on recueille au fur et à mesure dans une éprouvette placée sur une cuve à mercure. Ici, comme dans le cas des sucres, la formation d'acides dans les liqueurs se reconnaît avec la même sûreté soit par les indicateurs colorés (tournesol, phtaléine), soit par l'apparition de CO^2 dans le gaz de photolyse, ces deux réactions ayant à peu près la même sensibilité.

Le liquide irradié évaporé à sec en présence d'alcali donne la réaction du cacodyle (acide acétique). Par contre, il n'y a pas réduction de l'azotate d'argent ammoniacal (absence d'acide formique). L'application de la méthode de dosage des acides volatils de Duclaux montre qu'on a de l'*acide acétique pur* :

Fractions successives.	Acidité observée.	Acide formique.	Acide acétique.	Acide propionique.
10	7,4	5,9	7,4	12,1
20	15,1	12,2	15,2	24,0
30	23,2	19,0	23,4	35,3
40	31,6	26,4	32,0	46,2
50	40,7	34,4	40,9	56,8
60	50,0	43,2	50,5	66,7
70	60,4	52,8	60,9	71,2
80	71,8	64,6	71,9	85,0
90	84,2	79,6	84,4	93,0
100	100	100	100	100

Le résultat précédent est intéressant. C'est un fait connu que l'aldéhyde *en présence d'oxygène* tend à s'oxyder spontanément, et nous avons constaté que les rayons ultraviolets favorisent cette action comme ils font pour toutes les oxydations. Mais ici *l'oxydation a lieu en l'absence d'oxygène libre;* il s'agit donc d'une *combustion interne*. Or nous avons déjà montré que, sous l'action des rayons ultraviolets, les alcools passent à l'état d'aldéhydes, et que les acides donnent de l'anhydride carbonique. La succession des stades d'oxydation (alcool, aldéhyde, acide, anhydride carbonique) tend donc à se réaliser même en l'absence d'oxygène. Ce processus général de dégradation par la lumière présente une similitude frappante avec certains phénomènes de vie anaérobie des cellules. C'est là un exemple nouveau et suggestif des analogies qui existent entre les réactions chimiques de la vie cellulaire et celles que produit la lumière.

L'oxygène nécessaire à l'oxydation étant emprunté au corps lui-même, l'acétification de l'aldéhyde doit avoir comme contre-partie un processus réducteur simultané. Celui-ci semble consister dans la formation de produits résineux de déshydratation décrits plus loin, et dans l'action de l'eau formée, pour transformer une partie de l'aldéhyde en acide et une autre partie en alcool :

$$2CH^3.COH + H^2O = CH^3COOH + CH^3CH^2OH.$$

Un processus analogue a été signalé par M. Berthelot dans l'action d'une température soutenue de 160° sur l'aldéhyde.

Polymérisation. — Nous avons déjà indiqué (*loc. cit.*) que dans l'ultraviolet initial ($\lambda > 0^\mu,30$), et même dans la première partie de l'ultraviolet moyen ($\lambda > 0^\mu,25$), la polymérisation de l'aldéhyde était faible et lente

(ainsi d'ailleurs que la plupart des polymérisations, éthylène, acétylène, etc., que nous avons étudiées). Au-dessous de $0^{\mu},25$, il y a polymérisation rapide et formation de *paraldéhyde* bouillant à 124°, ainsi que de *métaldéhyde* qui se dépose en cristaux, et de corps plus condensés non miscibles à l'eau. Consécutivement à la formation de ces polymères, on voit paraître dans les gaz de photolyse, à la place du méthane, des carbures condensés et notamment l'éthane.

Résinification. — Une exposition de 5 à 6 heures dans l'ultraviolet initial (ballon de verre) ne donne pas de résines. Au contraire, quand on emploie l'ultraviolet moyen et extrême (ballon de quartz), on constate, après avoir séparé par distillation les parties volatiles, que le résidu se trouble fortement par l'eau : une partie des résines reste en émulsion; l'autre partie forme sur les parois un dépôt poisseux brun rougeâtre.

Influence de l'eau. — Quand, au lieu d'aldéhyde pure, on irradie en ballon de quartz une solution aqueuse d'aldéhyde, la présence de *l'eau entrave la polymérisation et la résinification*. Au lieu de résines il apparaît des corps caramélisés solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent une teinte jaune et une odeur âcre, alors que le liquide témoin est incolore et inodore.

En revanche, *l'eau favorise l'acidification ;* la proportion d'acide formée est plus grande qu'avec l'aldéhyde pure ; de plus, *à côté de l'acide acétique il se produit de l'acide formique*, comme le montrent les réactions de l'azotate d'argent ammoniacal et du cacodyle, ainsi que le procédé de dosage de Duclaux, qui donne les nombres suivants :

Fractions....	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Acidité......	6,7	13,8	21,4	29,4	37,9	47,4	57,4	68,8	82,3	100

ce qui correspond à un mélange à proportions presque égales d'acide acétique et d'acide formique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide phényl-α-oxycrotonique. Un exemple d'éther-oxyde d'hydrate de cétone.* Note de M. **J. Bougault**, présentée par M. A. Haller.

Si l'on envisage, comme on le fait souvent, les cétones (et les aldéhydes) comme des dérivés, par déshydratation, de glycols dont les 2(OH) sont

rattachés au même carbone, on peut espérer pouvoir obtenir des éthers-oxydes (II), analogues aux éthers-oxydes d'alcools (I), et qui viendront se placer régulièrement, au point de vue du développement normal des formules de constitution, entre ces derniers et les anhydrides d'acides (III), envisagés comme éthers-oxydes issus de carbérines déshydratées :

(I).	(II).	(III).
$R-CH^2$	$R-C(OH)-R'$	$R-CO\,H$
|	|	| OH
O	O	O
|	|	| OH
$R-CH^2$	$R-C(OH)-R'$	$R-CO\,H$

Les corps se rattachant au schéma (II) sont peu connus ou peut-être inconnus ; je n'en ai trouvé aucun exemple dans la littérature chimique.

Celui dont il va être question ici a été rencontré au cours d'une étude sur l'acide phényl-α-oxycrotonique.

A la suite du Mémoire ([1]), dans lequel Fittig a étudié les curieuses isomérisations de l'acide phényl-α-oxycrotonique sous l'action des alcalis, d'une part (IV), et des acides, d'autre part (V) :

(IV) $C^6H^5-CH=CH-CHOH-CO^2H \rightarrow C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CO^2H$

(V) $C^6H^5-CH=CH-CHOH-CO^2H \rightarrow C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COOH$

le savant allemand ajoute ces quelques lignes : « Non seulement l'acide phényl-α-oxycrotonique s'isomérise facilement en acide benzylpyruvique, sous l'action des alcalis à l'ébullition, mais son amide subit plus facilement encore cette isomérisation. Il suffit, en effet, de dissoudre l'amide phényl-α-oxycrotonique dans de la soude diluée, puis de saturer immédiatement par un courant de CO^2, et l'on obtient un précipité qui est l'amide benzylpyruvique. »

Les propriétés trouvées par Fittig pour cet amide m'ayant paru anormales, j'ai repris ce travail.

En fait, la réaction, dont Fittig n'a fait qu'effleurer l'étude, est très différente de ce qu'il avait pensé et bien plus compliquée. Le composé qu'il a isolé et présenté comme amide benzylpyruvique est un mélange, qui d'ailleurs ne contient pas trace d'amide benzylpyruvique : ce dernier corps est encore à préparer.

L'action des alcalis ou des carbonates alcalins, effectuée soit à chaud soit

([1]) *Lieb. Ann.*, t. CCXCIX, 1898, p. 28.

à froid, sur l'amide phényl-α-oxycrotonique, m'a fourni huit composés définis, dont six sont nouveaux ; j'en ai déjà signalé quelques-uns ([1]).

Dans cette Note, il ne sera question que d'un seul d'entre eux, de formule $C^{20}H^{23}AzO^{6}$, auquel j'ai donné la constitution suivante, renfermant la fonction *éther-oxyde d'hydrate de cétone :*

$$\begin{array}{c} C^6H^5-CH^2-CH^2-C(OH)-CO^2H \\ | \\ O \\ | \\ C^6H^5-CH^2-CH^2-C(OH)-COAzH^2 \end{array}$$

C'est, comme on le voit, le semi-amide d'un acide bibasique résultant de la soudure, par 1^{mol} d'eau, de 2^{mol} d'acide benzylpyruvique.

Ce composé intéressant se prépare par action ménagée de la lessive de soude diluée sur l'amide phényl-α-oxycrotonique. Après quelques jours de contact, il se précipite à l'état de sel de sodium.

L'acide-amide, libéré de son sel de sodium, est insoluble dans l'eau, le benzène, le chloroforme, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et surtout dans l'acétone. Il n'a pas de point de fusion fixe, car il se déshydrate lentement sous l'action de la chaleur en donnant un autre acide-amide, différent du premier par $2H^2O$, ayant par suite la composition $C^{20}H^{19}AzO^{4}$ et sans doute la constitution suivante :

$$\begin{array}{c} C^6H^5-CH^2-CH=C-CO^2H \\ | \\ O \\ | \\ C^6H^5-CH^2-CH=C-COAzH^2. \end{array}$$

Une réaction très importante de l'acide-amide $C^{20}H^{23}AzO^{6}$ est celle qu'il donne sous l'action des alcalis et même des carbonates alcalins : il se dédouble *quantitativement* en 1^{mol} d'ammoniaque et 2^{mol} d'acide benzylpyruvique. Ceci prouve que tous les C du composé en question sont engagés dans des molécules d'acide benzylpyruvique et limite ainsi le choix des formules de constitution.

En joignant, à cette réaction capitale, la nécessité de satisfaire à la composition $C^{20}H^{23}AzO^{6}$, l'existence d'une fonction acide fort (déplaçant l'acide acétique), et d'une fonction amide, on voit que la constitution adoptée paraît bien justifiée.

([1]) *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 477; et *Journ. de Pharm. et Chim.*, 7e série, t. VI, 1912, p. 337.

Je ferai remarquer dès aujourd'hui que la résistance relative à la saponification de la fonction éther-oxyde dans le corps dont il est question, s'accorde bien avec la place occupée normalement par cette fonction entre les éthers-oxydes d'alcool et les anhydrides d'acides.

En effet, d'une part, tandis que les anhydrides d'acides s'hydratent facilement, à l'ébullition, par l'eau, l'acide acétique dilué, ou mieux encore par les solutions d'acétate de soude, lorsqu'ils sont solubles dans ces milieux, la fonction éther-oxyde du composé $C^{20}H^{23}AzO^{6}$ résiste à l'hydratation dans ces conditions. D'autre part, on a vu plus haut que les solutions alcalines, même faibles, provoquent rapidement cette hydratation, tandis qu'elles n'ont aucune influence sur la fonction éther-oxyde d'alcool.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide aldéhyde succinique.* Note de MM. **E.-E. Blaise** et **E. Carrière**, présentée par M. Haller.

La Note que M. Carrière a publiée aux *Comptes rendus* sur l'acide aldéhyde succinique (*Comptes rendus*, t. 154, p. 1173) a été l'objet d'une critique de M. Harries (*Berichte*, t. XLV, p. 2583 à 2585).

Le point le plus important de cette critique porte sur le degré de polymérisation du polymère de l'acide aldéhyde succinique; M. Harries maintient que le polymère est un dimère fondant à 147° (point également donné par M. von Ungern Sternberg, *Inaugural Dissertation*, Königsberg, 1904) alors que M. Carrière a obtenu un trimère fondant à 167°. Nous avons, en conséquence, demandé à M. Harries de procéder à un échange de produits.

Nous avons identifié le produit reçu avec celui que M. Carrière a obtenu par condensation de 2^{mol} d'acide aldéhyde succinique en élimination de 1^{mol} d'eau. Les deux corps ont même point de fusion 146° et leur mélange fond au même point; l'analyse montre la même composition centésimale tandis que la différence entre les pour 100 en carbone de ce corps et de l'acide aldéhyde succinique est de 4,6.

M. Harries a reconnu l'exactitude de notre conclusion, en indiquant en même temps qu'il y avait une erreur dans son envoi. Or nous devons faire remarquer que ce produit de condensation a été mentionné pour la première fois dans la Note de M. Carrière; de plus, dans une précédente lettre, M. Harries nous faisait connaître qu'il avait procédé à cinq cristallisations successives pour faire remonter le point de fusion du corps envoyé jusqu'à 145°; l'erreur est donc difficilement explicable.

M. Harries nous a alors envoyé un deuxième échantillon, que nous avons reconnu être identique au polymère obtenu par M. Carrière : les deux corps fondent au même point 167°, leur mélange fond aussi à 167°. M. Harries a trouvé comme point de fusion de ce corps 148°-149°. La différence tient à ce que nous opérons par chauffage très rapide sur bain de mercure, ainsi qu'il convient pour un corps qui se dépolymérise par action de la chaleur, tandis que M. Harries détermine le point de fusion par chauffage en tube capillaire dans un bain liquide ; dans ces dernières conditions nous sommes arrivés, d'ailleurs, à faire fondre le corps au-dessous de 148°.

L'identité du deuxième échantillon avec le polymère obtenu par M. Carrière, constatée par les points de fusion, est confirmée par la détermination du poids moléculaire. La cryoscopie du polymère reçu, pratiquée dans l'acide acétique pur, donne comme poids moléculaire 309. Calculé pour $(C^4H^6O^3)^3 = 306$. Deux autres déterminations sur le polymère que nous avons préparé nous-mêmes, ont donné 305,5 et 313. On sait d'ailleurs que, d'une façon générale, les corps aldéhydiques se polymérisent avec production de trimères lorsque le polymère redonne le monomère par chauffage.

D'après les résultats précédents, si la cryoscopie a été faite par M. Harries sur le corps du premier échantillon, le poids moléculaire fourni est acceptable, puisque le corps résulte de la condensation de 2^{mol} d'acide aldéhyde succinique avec élimination de 1^{mol} d'eau, mais l'analyse et la conclusion sont fausses; si, d'autre part, la cryoscopie a été faite sur le corps du deuxième échantillon, le résultat trouvé est inexact. Voici quelle en est probablement la cause.

Alors que la solubilité du polymère dans l'acide acétique permet l'emploi de solutions assez concentrées pour avoir des abaissements du point de congélation d'environ 0°,50 ainsi que nous les avons obtenus, M. Harries prend des concentrations tellement faibles qu'il n'a que des abaissements de l'ordre de 0°,15. D'après les données publiées par M. Harries (Harries et Himmelmann, *Berichte*, t. XLII, p. 166, et Harries, *Berichte*, t. XLV, p. 2585), on trouve que la différence théorique calculée entre la dépression du point de congélation fournie par le soi-disant dimère et celle donnée par le trimère est, en moyenne, de 0°,05, en faisant toutefois abstraction de deux déterminations pour lesquelles l'abaissement constaté n'est que 0°,065 et 0°,072. La détermination des poids moléculaires dans de telles conditions d'emploi de la méthode cryoscopique n'est pas précise.

En ce qui concerne les critiques de M. Harries, relatives aux points de

fusion de la semicarbazone et de la paranitrophénylhydrazone de l'acide aldéhyde succinique, nous ferons remarquer que les différences peuvent provenir, d'une part, du procédé de détermination de ces points de fusion, et, d'autre part, d'une pureté différente des produits. L'acide aldéhyde succinique, obtenu par M. Carrière en quantité plus notable, est certainement plus pur, car il a fourni une oxime F = 102-103, non obtenue à l'état cristallisé par MM. Harries et Alefeld (*Berichte*, t. XLII, p. 164), les analyses ont fourni également de meilleurs résultats. (Voir Harries et Alefeld, *Berichte*, t. XLII, p. 165.)

En résumé, M. Carrière n'a rien à changer à la Note déjà publiée, et il maintient, en particulier, que le polymère de l'acide aldéhyde succinique est un trimère fondant à 167°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés nitrés des oxydes d'orthocrésyle et d'orthocrésylène*. Note de M. A. **Mailhe**, présentée par M. Ch. Moureu.

Les oxydes d'orthocrésyle et d'orthocrésylène se préparent facilement par la méthode Sabatier et Mailhe, lorsqu'on fait passer les vapeurs d'orthocrésol sur de la thorine chauffée à 400°-430°. L'oxyde d'orthocrésylène se forme le plus aisément, et il prédomine toujours dans la réaction. On peut séparer les deux produits par distillation fractionnée; l'oxyde d'orthocrésyle bout à 274°, l'oxyde d'orthocrésylène bout à 305°.

On ne connaît, jusqu'à présent, aucun dérivé nitré de ces deux oxydes, et je me suis proposé de les préparer.

1° *Oxyde d'orthocrésyle*. — Lorsqu'on effectue la nitration à chaud de l'oxyde d'orthocrésyle, en milieu acétique, on obtient un liquide visqueux. Si l'on distille ce dernier sous pression réduite, on sépare l'oxyde non nitré, et le liquide jaune qui passe vers 180° sous 60mm se prend par refroidissement en une masse cristalline. Reprise par l'éther, elle abandonne des aiguilles jaunes fondant à 125°. C'est l'*oxyde d'orthocrésyle mononitré* $C^6H^4(CH^3)\underset{(1)}{-O-}C^6H^3\underset{(2)}{(CH^3)}\underset{(4)}{(NO^2)}$. Réduit par le fer et l'acide acétique, il se transforme dans l'*oxyde d'orthocrésylamine*, fondant à 98°.

Lorsqu'on introduit peu à peu l'oxyde d'orthocrésyle dans l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir, on obtient, en versant la masse dans l'eau, un produit visqueux brun. Traité par l'éther, il abandonne une poudre qui fond mal. Mais, en soumettant cette poudre à l'action de l'alcool bouillant, on en sépare une dissolution qui contient une petite quantité de dérivés mononitré et dinitré, et il reste une

poudre blanche, fondant à 270°. C'est l'*oxyde d'orthocrésyle dinitré*

$$\underset{(2)}{C^6H^3(CH^3)}\underset{(4)}{(NO^2)}-\underset{(1)}{O}-C^6H^3\underset{(2)}{(CH^3)}\underset{(4)}{(NO^2)}.$$

La nitration, effectuée en passant par l'intermédiaire des acides sulfo-conjugués, fournit une certaine quantité de ce dérivé dinitré.

Ce composé a été soumis à une nitration prolongée à chaud, à l'aide d'acide azotique fumant et d'une petite quantité de mélange sulfonitrique. On arrive finalement, avec assez de difficultés, à une poudre fondant à 115°, constituée par l'*oxyde d'orthocrésyle tétranitré* $C^6H^2\underset{(2)}{(CH^3)}\underset{(2'4)}{(NO^2)^2}.\underset{(1)}{O}.C^6H^2\underset{(2)}{(CH^3)}\underset{(2'4)}{(NO^2)^2}$. Cette poudre contient un peu de dérivés nitrés inférieurs, qu'on enlève par des lavages à l'alcool chaud.

2° *Oxyde d'orthocrésylène.* On ne sait rien sur la constitution des oxydes de crésylène, et l'on n'a aucune donnée sur la place où se fait l'attache des deux noyaux. Dissous dans l'acide acétique cristallisable, l'oxyde d'orthocrésylène se nitre très facilement à chaud. Le produit de la nitration, versé dans de l'eau, y abandonne des aiguilles blanches, fondant à 108°-109°. C'est l'*oxyde d'orthocrésylène mononitré*

$$\underbrace{C^6H^3(CH^3) - C^6H^2}_{O}(CH^3)(NO^2).$$

De tous les oxydes de crésyle, de crésylène et de phényle, c'est le dérivé mononitré de l'oxyde d'orthocrésylène qui se fait avec la plus grande facilité. Réduit par le fer et l'acide acétique, il se change en l'amine $\underbrace{C^6H^3(CH^3) - C^6H^2}_{O}(CH^3)(NH^2)$ qui forme des aiguilles blanches fondant à 92°, et dont la dissolution alcoolique se colore en rouge par le chlorure de chaux.

La nitration directe de l'oxyde d'orthocrésylène, effectuée à chaud avec l'acide azotique fumant, fournit un composé visqueux. Repris par l'alcool bouillant, il ne cristallise pas par refroidissement, et sa viscosité se maintient. Mais, par traitement à la benzine bouillante, le produit se dissout presque totalement et, par refroidissement, il se dépose des aiguilles jaunes, fondant à 170°. C'est l'*oxyde d'orthocrésylène dinitré*

$$\underbrace{C^6H(CH^3)(NO^2) - C^6H}_{O}(CH^3)(NO^2).$$

En poussant la nitration de la masse visqueuse précédente, à l'aide d'acide nitrique fumant et à chaud, on obtient une poudre blanche fondant à 210°. C'est l'*oxyde d'orthocrésylène tétranitré* $\underbrace{C^6H^2(CH^3)(NO^2)^2 - C^6H^2(CH^3}_{O}(NO^2)^2$.

Étant donnée la facilité avec laquelle on obtient ce dérivé, et au contraire la difficulté que l'on a à dépasser le dérivé dinitré avec l'oxyde de paracrésylène, on peut penser que dans ce dernier il n'y a qu'une position ortho libre, facilement substituable dans chaque noyau, et que l'attache des deux noyaux se fait dans la seconde position ortho, la place para étant occupée

par le résidu méthyl. Dans l'orthocrésylène, la formation du dérivé tétranitré est très aisée, ce que l'on peut expliquer en supposant que la position para et la deuxième position ortho sont libres. Il en résulterait que l'attache des noyaux se ferait en méta. C'est là une hypothèse à vérifier par une autre voie.

BOTANIQUE. — *Sur la chlorose infectieuse des* Citrus. Note de M. TRABUT, présentée par M. Guignard.

Il arrive dans les orangeries que certains sujets se montrent atteints d'une chlorose grave qui, augmentant d'intensité pendant deux ou trois ans, amène le dépérissement et la mort du sujet.

Cette chlorose présente des caractères très particuliers, qui permettent de la différencier de la chlorose banale due généralement à une intoxication par les sels du sol.

Son caractère principal réside dans sa transmission très évidente par la greffe ; c'est pour cela que je propose la dénomination de *chlorose infectieuse*.

Depuis une douzaine d'années, j'observe ce mal, et j'ai constaté que tous les greffons pris sur un sujet contaminé ne produisent que des arbres chlorosés dès la deuxième année. Ces sujets dépérissent plus ou moins rapidement et finalement meurent.

Le porte-greffe est lui-même contaminé et dépérit par le même mal, quand il a été amputé de la partie greffée. Si l'on regreffe ce sujet contaminé la maladie passe au nouveau greffon.

J'ai surtout observé la *chlorose infectieuse* sur deux variétés : Un Oranger Washington Navel, provenant d'Angleterre où il avait été cultivé en serre, et un Oranger Siletta, venu d'Australie à l'état de greffon. Mais cette maladie peut se montrer sur les autres *Citrus* cultivés.

Les greffes infectées poussent vigoureusement la première année ; dès la seconde année, on observe une floraison extraordinairement abondante suivie d'une carpomanie très accusée. C'est à ce moment que l'on note les premiers symptômes de dépérissement ; les feuilles jaunissent, mais d'une manière très spéciale ; la décoloration se manifeste le long de la nervure principale sur une largeur de 3^{mm} à 5^{mm} de chaque côté, puis elle suit les nervures latérales. La feuille prend alors un aspect particulier ; la destruction de la chlorophylle se continue et bientôt toute la feuille est décolorée.

Cette chlorose inoculable ne paraît pas avoir été décrite en Amérique, où les maladies des *Citrus* font l'objet de recherches sérieuses de la part des

spécialistes de la pathologie végétale; mais elle présente assez d'analogie avec la *chlorose infectieuse des Malvacées* de V. Baur. (*Kön. Preuss. Akad. Wiss.* 1906) qui, à la vérité, n'est qu'une panachure inoculable.

Dans la pratique, il est facile de se préserver de cette maladie, *qui n'est transmissible que par le greffage;* de très nombreuses expériences ne me laissent aucun doute à ce sujet.

Il reste à déterminer la nature du contage. J'ai vainement cherché une Bactériacée dans le liber et dans les cellules en voie de décoloration.

On peut pour le moment admettre l'hypothèse de Baur; la maladie résulterait d'une phytotoxine sécrétée par un organisme qui échappe aux investigations par le microscope, mais qui se dénote par les suites de l'inoculation.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *La vaccination préventive contre la fièvre typhoïde dans les équipages de la flotte.* Note de M. **Chantemesse**, présentée par M. Roux.

La fièvre typhoïde a provoqué en France, en Algérie, en Tunisie, au Tonkin, etc., de si nombreux désastres qu'il est superflu d'insister sur sa nocivité, et le martyrologe est innombrable des existences jeunes et vigoureuses fauchées, entre la quinzième et la trentième année, par cette grande maladie.

Depuis 25 ans, on a organisé la lutte contre elle par l'épuration de l'eau potable; mais il n'est pas possible d'avoir toujours et partout de l'eau pure et le problème prophylactique ne tient pas tout entier dans cette étiologie. Dès l'aurore de la bactériologie, on s'efforça de trouver le vaccin de la fièvre typhoïde. En 1887, des savants allemands, Frankel et Simmonds, Beumer et Peiper, montraient qu'en injectant à des animaux de petites doses de bacilles typhiques vivants et virulents, on augmentait leur résistance contre le virus de la fièvre typhoïde. Cette immunisation avec des microbes vivants et non atténués était trop dangereuse pour pouvoir s'étendre à l'homme.

A cette même époque, et pour la première fois (*Annales de l'Institut Pasteur*, 1887, 1888, 1892), je faisais connaître avec M. Widal un vaccin de l'infection typhique qui était efficace, qui était inoffensif, qui ne contenait rien de vivant susceptible de se développer dans le corps de l'homme et qui, à l'aide de trois ou quatre injections de substance stérile, donnait aux animaux

l'immunité contre le virus de la fièvre typhoïde dans l'immense majorité des cas, sinon dans tous. Ce vaccin formé de bacilles typhiques stérilisés par chauffage était celui qui allait être appliqué à l'homme et lui conférer l'immunité exactement comme il le faisait aux animaux.

Ce vaccin fut appliqué à l'homme en 1896, d'abord à l'étranger, et en 1899 je vaccinai moi-même par cette méthode les élèves de mon service d'hôpital. Le vaccin chauffé s'étendit peu à peu dans le monde à mesure que ses bienfaits faisaient leurs preuves. En Afrique, en Asie, aux Indes et dans les possessions anglaises, aux États-Unis, au Japon, plusieurs centaines de mille hommes subissaient les injections vaccinales et se montraient protégés contre les dangers de la maladie.

Au bout d'une année de vaccinations pratiquées chez les soldats, avec du vaccin chauffé, le Gouvernement des États-Unis rendait obligatoire, dans ses armées, ce mode de prophylaxie.

En 1903, le savant allemand Wassermann préconisa le vaccin bacillaire polyvalent et les autolysats, méthode reprise en France plus récemment.

En 1909, m'appuyant sur nos expériences de 1887, sur les résultats des vaccinations antityphoïdes que j'avais pratiquées sur mes élèves et que j'avais suivis pendant 10 ans, et sur les renseignements venus de l'étranger, je demandai à l'Académie de Médecine de nommer une Commission pour étudier cette méthode antityphoïde.

Après l'avis favorable de l'Académie, le Ministre de la Guerre, M. Messimy, me chargea, l'an dernier, d'installer avec un médecin principal de l'armée cette vaccination parmi les troupes des confins algéro-marocains. Au Maroc, aucun des vaccinés ne fut atteint malgré l'épidémie persistante. En 1912, j'ai pratiqué beaucoup de vaccinations dans les services hospitaliers, livré beaucoup de vaccin chauffé à la marine, à l'armée, à la population civile, et le maire de Nantes a créé un service municipal de vaccination antityphoïde. Je ne parlerai pas des inconvénients produits par cette méthode, soit locaux, soit généraux, pour la raison qu'ils n'ont pas existé ou qu'ils ont existé très faiblement. En voici la raison : Je suis resté fidèle au mode de préparation du vaccin stérilisé par chauffage et conservé, de plus, dans une émulsion crésolée qui met à l'abri d'une impureté accidentelle. Les résultats de ces vaccinations ont été on ne peut plus favorables. Voici un exemple frappant de leur efficacité :

A partir du 5 avril 1912, le Ministre de la Marine, M. Delcassé, a autorisé la vaccination facultative des équipages de la flotte et des ouvriers des ports avec le vaccin que je livrais.

Quelle est la conséquence de cette mesure depuis 8 mois ? Le médecin général, chef du Service de santé de la Marine, vient, avec l'autorisation du Ministre, de me faire connaître les résultats des vaccinations pratiquées à

Cherbourg, Brest, Toulon, dans les Écoles de la Méditerranée et de l'Océan, dans les équipages des trois grandes escadres et des deux escadres légères, à Diego-Suarez, Alger, Oran, Bizerte, etc.

La majeure partie de cette population marine, soit 67845 personnes, n'a pas eu recours à la vaccination antityphoïde et a subi, du 5 avril à fin décembre 1912, 542 cas de fièvre typhoïde et 118 cas d'embarras gastrique fébrile.

Par contre, 3107 personnes, qui n'avaient jamais eu la typhoïde, se sont fait vacciner. Résultat : les vaccinés qui faisaient partie des mêmes équipages que les non vaccinés, qui habitaient les mêmes régions, qui subissaient les mêmes conditions de travail, de fatigues, de plaisirs et de contamination, qui, en un mot, avaient tout commun avec leurs camarades, sauf le bénéfice de la vaccination, ont été protégés contre la fièvre typhoïde d'une manière saisissante. Une fois la vaccination terminée, tandis que les non vaccinés étaient frappés par la typhoïde dans la proportion d'environ 1 pour 100 de leur effectif, eux, les vaccinés, n'ont pas présenté un seul cas de fièvre typhoïde. Parmi eux, un homme seulement fut atteint d'embarras gastrique fébrile, qui, naturellement, a guéri.

Ces faits, si démonstratifs, comportent ce degré d'impartialité qu'ils n'ont pas été recueillis par moi. Je les communique tels qu'ils ont été portés à ma connaissance par l'autorité sanitaire navale.

Au Congrès de Washington, en septembre dernier, le major Russel, qui prépare pour l'armée américaine le vaccin par la méthode de chauffage du bacille typhique, inaugurée par nous il y a 25 ans, déclarait que depuis l'emploi du vaccin la fièvre typhoïde avait pratiquement disparu de l'armée navale des États-Unis. Les faits observés dans la marine française permettent de considérer que les affirmations du savant américain ne dépassent pas les limites de la vérité. Les renseignements concordants, venus de tous les pays du monde, légitiment l'espérance que notre siècle verra la fièvre typhoïde disparaître peu à peu des pays civilisés, grâce à la vaccination, comme le XIXe siècle a vu disparaître la variole.

MÉDECINE. — *Vaccination antituberculeuse chez le cobaye.* Note de M. **Rappin**, présentée par M. A. Laveran.

Dans la Communication que j'ai présentée à l'Académie des Sciences au mois de novembre de l'année 1911, j'exprimais l'espoir qu'il serait pos-

sible, d'après mes premières observations, de constituer de véritables virus vaccins contre la tuberculose, au moyen de bacilles tuberculeux modifiés par l'action du sérum spécifique préparé suivant la méthode que j'ai exposée. Aujourd'hui, je puis dire que cet espoir s'est réalisé, et j'ai l'honneur de résumer ici les résultats des expériences que je poursuis depuis 2 ans de ce côté :

Je crois devoir d'abord indiquer que dans ces expériences il ne s'est pas agi seulement d'une simple sensibilisation des bacilles tuberculeux, mais bien de bacilles modifiés, le plus souvent, profondément par l'action du sérum que j'utilise. Ce sérum possède en effet, en particulier, au point de vue bactériolytique, des propriétés très intenses, sous l'influence desquelles le bacille perd peu à peu ses réactions colorantes et tend même en quelque sorte à se dissoudre; ce sont ces bacilles ainsi modifiés que j'ai utilisés le plus souvent comme virus vaccins.

Après avoir inoculé, à des dates différentes, un certain nombre de cobayes avec des doses variables de ces bacilles, j'ai soumis ces animaux, plus ou moins longtemps après cette injection vaccinale, à l'inoculation virulente, en même temps que des animaux témoins. J'ai pu suivre ainsi, depuis la fin de l'année 1910, les effets de ces vaccinations, et je résume ici brièvement ces observations, me réservant de les publier prochainement avec les détails qu'elles comportent :

Alors que les animaux témoins ont tous succombé dans des délais variables et en présentant les lésions classiques de la tuberculose expérimentale, les cobayes vaccinés, non seulement ont résisté à l'inoculation virulente, mais ceux que j'ai sacrifiés, même longtemps après le début de l'expérience, se sont montrés indemnes de toute lésion pouvant faire penser à l'évolution d'une infection tuberculeuse. L'inoculation, au cobaye, du suc de divers organes de l'un d'entre eux, est également demeurée négative à ce point de vue. Chez les cobayes vaccinés, l'inoculation tuberculeuse demeure vaine et ne détermine qu'une réaction purement locale, caractérisée soit par un simple épaississement du tissu cellulaire sous-cutané au point inoculé, soit par la production d'un ganglion, qui ne s'abcède pas, régresse peu à peu, et qu'on peut à peine retrouver plus tard à l'autopsie. En dehors des animaux que j'ai sacrifiés, et chez lesquels j'ai pu établir ces constatations, je conserve encore deux cobayes ainsi vaccinés et inoculés de tuberculose, l'un au mois de juillet et l'autre au mois d'août 1911, c'est-à-dire il y a 18 et 19 mois, dont les témoins sont morts pour l'un en particulier, très rapidement, et qui demeurent en parfait état de santé.

Si l'on considère avec quelle sensibilité le cobaye réagit à l'infection

tuberculeuse expérimentale, puisque cet animal constitue pour cette infection le réactif le plus sûr, on ne peut s'empêcher de regarder ces résultats comme possédant une extrême importance, et l'on est en droit de conclure que cette méthode de vaccination ne pourra que se montrer, *à fortiori*, plus efficace, sur des espèces animales relativement plus résistantes : c'est dans ce sens que je dirige maintenant mes expériences sur des Bovidés.

Ces observations permettent en outre de concevoir la possibilité de réaliser enfin une formule de vaccination bientôt applicable à l'homme.

MÉDECINE. — *Sur l'anesthésie par les voies digestives.* Note de M. **Raphaël Dubois**, présentée par M. Léon Labbé.

Des recherches récentes de MM. Bassal et Uteau sur l'*absorption des gaz au niveau de l'estomac* ([1]) ont appelé mon attention sur un travail de MM. V. Dupont et Gautrelet publié dans les *Comptes rendus* ([2]) et intitulé : *De l'anesthésie générale par voie rectale à l'aide des mélanges titrés d'air et de chloroforme ou de vapeurs de chlorure d'éthyle.*

Après avoir dit que la pensée de substituer la voie rectale à la voie pulmonaire pour l'absorption des anesthésiques n'est pas nouvelle, ces auteurs ajoutent : « Nous ne citerons que pour mémoire le nom de Dubois qui injecte dans le rectum une solution huileuse de chloroforme. »

Je crois utile de signaler des recherches que j'ai faites autrefois, non seulement, comme paraissent le croire MM. V. Dupont et Gautrelet, sur les solutions huileuses de chloroforme introduites dans l'intestin, mais encore sur l'administration par voie rectale de mélanges de chloroforme et d'air, dont ils ne paraissent pas avoir eu connaissance ([3]).

En conséquence, je considère que mes conclusions sur l'anesthésie rectale par les mélanges titrés d'air et de chloroforme sur le chien, répétées par MM. Dupont et Gautrelet sur le lapin, doivent être maintenues, et qu'à l'heure actuelle on ne peut que répéter ce que j'ai écrit, à ce sujet, en

([1]) *Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. LXXII, 20 décembre 1912, p. 625.

([2]) *Comptes rendus*, 11 mars 1912.

([3]) R. Dubois, *Pour servir à l'histoire de l'anesthésie rectale* (*Comptes rendus de la Société de Biologie*, p. 303-305). — MM. Dupont et Gautrelet ont opéré comme moi, mais au lieu de se servir du chien, qui était l'animal indiqué, ils se sont adressés au lapin, qui est un mauvais sujet d'expérimentation quand il s'agit d'étudier l'anesthésie chirurgicale.

1884 : « Les voies respiratoires restent donc le lieu d'élection pour l'introduction des vapeurs anesthésiques dans l'économie; les progrès réalisés par l'application de la méthode des mélanges titrés de Paul Bert ayant d'ailleurs fait disparaître, complètement, les inconvénients que présente l'inhalation pulmonaire de mélanges variables de composition indéterminée. »

Les recherches de MM. Bassal et Uteau viennent d'apporter une nouvelle confirmation de l'exactitude de nos conclusions en matière d'anesthésie par les voies digestives.

J'ai voulu cependant chercher si l'on ne pouvait pas perfectionner l'anesthésie rectale par le chloroforme en se servant, au lieu d'un mélange des vapeurs de ce dernier et d'air, d'acide carbonique saturé de chloroforme : le résultat a été négatif.

Les mélanges titrés de chloroforme et d'air ont jusqu'à présent donné satisfaction complète à ceux qui les ont employés, d'après la méthode indiquée par Paul Bert. La machine à anesthésier (1) que j'ai fait construire, quand j'étais préparateur de Paul Bert à la Sorbonne, est le seul appareil donnant des mélanges titrés rigoureusement. Son titrage a été contrôlé par le professeur Waller de Londres.

Elle offre le grand avantage de pouvoir injecter le mélange anesthésique dans les voies respiratoires, dans des conditions où l'emploi de la compresse ou du masque est impossible. C'est ainsi que M. le professeur Labbé a pu réussir, *avec anesthésie complète*, ses mémorables opérations de résection du larynx.

CONCLUSIONS. — *L'anesthésie par voie rectale à l'aide de chloroforme doit être rejetée. Après plus de vingt années d'expérience, la méthode de Paul Bert par les mélanges titrés est la plus sûre, la plus régulière, et la machine à anesthésier du professeur R. Dubois pour les fabriquer et les administrer permet de pratiquer des opérations qu'on ne pourrait pas tenter sans elle, avec le secours de l'anesthésie.*

---

(1) Mathieu, constructeur, Paris.

PHYSIOLOGIE. — *Mesure de l'excitabilité réflexe de la moelle épinière; ses variations sous l'influence d'injections de solutions de chlorure de calcium.* Note de M. **Pézard**, présentée par M. Edmond Perrier.

I. Dans l'intention de rechercher l'action, sur l'excitabilité réflexe de la moelle épinière, de quelques facteurs chimiques et physiologiques, nous nous sommes tout d'abord préoccupé de vérifier le procédé institué par M. Lapicque pour déterminer cette excitabilité et de contrôler les résultats et les lois qu'il a publiés (¹).

Principe. — Au lieu d'employer, comme excitant, des décharges de bobines d'induction, on se sert de décharges rythmées de condensateurs chargés à un potentiel connu. Ce procédé offre l'avantage d'opérer avec des charges déterminées : on peut facilement, partant des capacités et de la résistance du circuit, déterminer le temps de passage de chaque décharge.

Nos expériences ont porté sur la grenouille (*Rana esculenta*). Nous faisons passer, dans le bout central du nerf sciatique (mis à nu et ligaturé côté périphérique), une série d'excitations rythmées jusqu'à obtenir la flexion de la patte symétrique. Comme source d'électricité, nous nous servons d'une batterie d'accumulateurs mise périodiquement en communication avec les condensateurs par l'intermédiaire d'un réducteur de potentiel; le circuit est ouvert et fermé, à intervalles réguliers, grâce à une roue à goupilles de Marey. Des résistances R et R′ sont introduites sur le circuit : la charge se fait à travers R, tandis que la décharge se fait à travers R + R′. Dans nos expériences, $R = 7000^{\omega}$, $R + R' = 10000^{\omega}$.

La question comporte quatre variables indépendantes : 1° le nombre des excitations nécessaire pour obtenir le seuil; 2° la durée t de chacune d'elles; 3° la fréquence, c'est-à-dire le nombre des excitations par seconde (inverse de la période); 4° l'intensité de chaque excitation.

En maintenant constantes deux d'entre elles, on fait varier les deux autres de façon à obtenir le réflexe (flexion lente sans extension préalable) : on aboutit à une loi qui peut se traduire graphiquement par une courbe et algébriquement par une formule approchée.

Nous avons été conduit aux mêmes lois que M. Lapicque :

(¹) L. et M. Lapicque, *Mesure analytique de l'excitabilité réflexe* (*C. R. Soc. Biologie*, 1er juin 1912).

a. Loi du nombre. — Pour les petits nombres d'excitation (5, 10, 15), le voltage liminaire diminue quand le nombre augmente; toutefois il tend vers une limite (vers 20 excitations) à partir de laquelle l'influence du nombre disparaît, on se trouve alors dans une région dénommée par M. Lapicque, *région des nombres indifférents :* c'est dans cette région que nous nous plaçons dans le contrôle des lois suivantes.

b. Loi des temps. — On calcule facilement la durée des ondes d'excitation, connaissant les capacités employées auxquelles elle est proportionnelle (la résistance du circuit étant constante). Si l'on augmente la capacité, le rythme étant constant, le voltage liminaire diminue; il tend vers une limite, et la relation est exprimée par une courbe semblable à celle qu'on trouve dans l'étude de l'excitabilité des nerfs moteurs.

c. Loi du rythme. — Si l'on augmente la fréquence, la capacité étant supposée constante, le voltage liminaire diminue également. Il tend aussi vers une limite inférieure qui est certainement atteinte pour des fréquences de 10 à 20 par seconde.

M. Lapicque a montré que la courbe de la loi du rythme est modifiée lorsqu'on modifie la température de la moelle; elle peut donc servir à définir l'excitabilité médullaire.

II. De ces résultats il ressort nettement qu'on ne peut se contenter d'un simple seuil d'excitation lorsqu'on veut déterminer l'excitabilité réflexe de la moelle. Il faudrait déterminer, tout entière, la courbe qui représente le voltage liminaire en fonction de la fréquence, la capacité étant constante, et les nombres d'excitations indifférents. A vrai dire, cette courbe peut être grossièrement représentée par une expression de la forme

$$V = B\left(1 + \frac{\eta}{N}\right),$$

semblable à celle qui a été adoptée par M. Lapicque pour les nerfs moteurs, V représentant un voltage rhéobasique, B le voltage liminaire pour rythmes indifférents, N la fréquence correspondante, η une constante de fréquence qui serait ici l'homologue de la chronaxie. On peut même simplement déterminer deux points de la courbe convenablement choisis, l'un étant pris au voisinage du rythme à partir duquel le voltage ne diminue plus, l'autre dans la région des rythmes lents. Nous nous sommes bien trouvé, en employant les fréquences de 18 et 3,3 par seconde, le passage de l'une à

l'autre étant obtenu simplement en changeant la vitesse de notre cylindre enregistreur de Marey.

III. Nous avons appliqué ce procédé d'analyse à la recherche de l'action, sur l'excitabilité de la moelle, de solutions assez concentrées de chlorure de calcium.

On sait que cette substance exerce, sur l'écorce grise cérébrale, une action inhibitrice remarquable [Sabbatani (¹)]; elle agit sur le pneumogastrique (exp. de Busquet et Pachon); elle n'est pas sans action sur la moelle, ainsi que le démontrent une dizaine d'expériences que nous avons faites et qui nous ont conduit à des résultats concordants.

Expérience du 20 mai. — Montage comme précédemment.

Rana esculenta ♀. Hémisphères enlevés. Sommations successives séparées par une minute d'intervalle.

Capacité : $0^{mf},5$. Température : 18°.

Avant injection	Fréquence	18	9	6	3,6	1,8
	Voltage liminaire	0,13	0,13	0,14	0,23	0,35
Après inject. sous-cutanée de 1^{cm^3} de solution de $CaCl^2$ à 10 pour 100 (15 minutes d'intervalle).	Fréquence	18	9	6	3,6	1,8
	Voltage liminaire	0,16	0,16	0,16	0,22	0,26

Expérience du 29 mai.

Capacité : $0^{mf},5$. Température : 18°.

Avant injection	Fréquence	18	3,3
	Voltage liminaire	0,59	1,40
Après inject. sous-cutanée de 1^{cm^3} de solution de $CaCl^2$ à 10 pour 100 (15 minutes d'intervalle).	Fréquence	18	3,3
	Voltage liminaire	1	1,2

On voit qu'il y a augmentation d'excitabilité pour les rythmes lents et, au contraire, diminution d'excitabilité pour les rythmes rapides. En construisant la courbe des fréquences en fonction des voltages, on trouverait que l'injection de $CaCl^2$ la modifie; la nouvelle courbe, toutefois, coupe la première en un point pour lequel l'excitabilité n'est pas changée. L'action

(¹) *Riv. sper. di frenatria*..., t. XXVII, 1901, p. 946-956.

est loin d'être aussi remarquable que sur l'écorce grise : elle est de même forme que celle de la température sur les nerfs moteurs ([1]); Mme M. Lapicque vient de signaler une action inverse sous l'influence de la caféine ([2]).

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *La cryptocécidie du ver des noisettes* (Balaninus nucum *L.*) *et la signification biologique des galles*. Note ([3]) de M. **Étienne Rabaud**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Les travaux relatifs au ver des noisettes, même les plus récents ([4]), ne portent jamais sur la période initiale de la vie larvaire. Par suite, le fait biologique dominant de cette période passe nécessairement inaperçu. Or, ce fait biologique est important à plus d'un titre : il s'agit de la formation d'une galle à l'intérieur même de la noisette; la larve de *Balaninus nucum* est, en effet, une larve gallicole. Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner la face interne des noisettes durant les trois premières semaines environ qui suivent le dépôt de l'œuf de *B. nucum* dans l'étroite cavité que pratique la femelle. On observe alors, tout autour de la larve, une hypertrophie locale des tissus du péricarpe, dont le début remonte probablement à la période qui suit immédiatement la ponte. L'hypertrophie se développe peu à l'extérieur, où l'on n'aperçoit qu'une très légère proéminence, sorte de tissu cicatriciel, de forme irrégulière, de dimensions fort réduites (suffisantes toutefois pour marquer l'emplacement de l'œuf). A l'intérieur, l'hypertrophie se développe et prend une grande extension. C'est une intumescence de forme assez régulièrement hémisphérique, qui grandit progressivement, jusqu'à occuper le tiers, au moins, de la cavité du fruit; elle est creusée d'une loge centrale qui renferme la larve du *Balaninus*. Il s'agit donc d'une galle, et d'une galle qui devrait être qualifiée d'interne, si le terme de « galle interne » n'avait, depuis Lacaze-Duthiers, un sens très différent.

Pour éviter une équivoque, tout en simplifiant le langage, je désignerai sous le nom de *Cryptocécidie* la galle qui se forme à l'intérieur de la noisette et les galles analogues.

([1]) G. Filon, *Variation de la vitesse d'excitabilité musculaire avec la température* (*Journal de Phys. et Path. générales*, 15 janvier 1911).

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, 4 janvier 1913, p. 32.

([3]) Présentée dans la séance du 13 janvier 1913.

([4]) F.-H. Chittenden, *The nut weevil. Unit. St. dept. of Agriculture, bur. of entomology*, 1908.

A mesure que son volume augmente, la cryptocécidie entre de plus en plus en contact avec l'amande qui se développe de son côté. Je n'ai, cependant, observé aucun phénomène de compression : à la formation de la galle correspond une réduction de l'amande, celle-ci se moulant exactement sur celle-là. Tout se passe comme si un balancement s'établissait entre la galle et le fruit, comme si l'accroissement de la première s'effectuait aux dépens des matériaux qui auraient normalement passé dans le second. Ce fait vaut d'être rapproché du parallélisme morphologique et physiologique récemment mis en évidence par Molliard ([1]). La croissance de la galle n'aboutit cependant pas à la disparition complète de l'amande. Un moment vient où la galle, rongée par la larve plus rapidement qu'elle ne s'accroît, cesse de grandir, puis est complètement détruite.

La larve, pénétrant alors directement dans la cavité de la noisette, se met à ronger l'amande. Or, cela se produit assez tard, peu de temps avant la période de maturité larvaire. De la galle, il ne reste qu'une dépression de la paroi interne du péricarpe, correspondant à la cicatrice extérieure ([2]).

Autant que j'ai pu m'en assurer, la formation de cette cryptocécidie est absolument constante lorsque le charançon introduit l'œuf dans le péricarpe tendre d'une noisette jeune. Si le charançon introduit, au contraire, l'œuf dans le péricarpe sclérifié d'une noisette quasiment mûre, la galle n'apparaît pas. Effectivement, j'ai rencontré, vers la mi-septembre, des larves jeunes, ayant à peine atteint le quart de leur croissance, directement situées dans l'amande qu'elles rongeaient. Non seulement je n'ai pu discerner aucune trace de galle, mais l'hypertrophie externe elle-même faisait défaut. L'âge des larves vivant dans ces conditions et à cette période de l'année montrait qu'il s'agissait d'une ponte tardive sur un péricarpe dur.

Giard ([3]) a noté un phénomène semblable pour *Drisina glutinosa* Gd, dont la génération de juin provoque la production d'un galloïde sur les feuilles encore jeunes de l'érable, tandis que la seconde génération ne provoque rien de semblable sur les feuilles devenues plus résistantes.

Molliard ([4]) de son côté, et d'une manière indépendante, est conduit à la même conclusion en constatant que les larves d'un *Dorytomus* déter-

---

([1]) M. Molliard, *Bull. Soc. bot. Fr.*, t. XII, 1912, p. 201.

([2]) Cette dépression présente un certain intérêt au point de vue du comportement de la larve, ainsi que je l'indiquerai dans un travail ultérieur.

([3]) A. Giard, *Bull. Soc. entom. Fr.*, 27 décembre 1893.

([4]) M. Molliard, *Rev. gén. Bot.* t. XVI, 1904.

minent ou non, suivant l'état des tissus, une galle aux dépens des chatons du *Salix caprea*.

Quoi qu'il en soit, l'existence de galles à l'intérieur d'un péricarpe, leur production conditionnelle présentent incontestablement un très grand intérêt au point de vue de la signification générale de ces formations. Les naturalistes se plaisent à considérer les galles comme une adaptation très remarquable, grâce à laquelle une larve trouve à la fois sa nourriture et un abri protecteur. Le rôle protecteur ne saurait être sérieusement soutenu dans le cas de la cryptocécidie des noisettes, elle-même enfermée dans un péricarpe dont les parois épaisses et résistantes suffiraient à mettre les larves hors des atteintes des prédateurs et des parasites. Quant au rôle alimentaire, que remplit effectivement la cryptocécidie, il ne paraît pas nécessaire pas même utile, puisque la larve mange aussi bien l'amande. Au point de vue du *B. nucum*, l'inutilité de cette formation gallaire ressort d'ailleurs pleinement du fait qu'elle manque en certaines circonstances et que cependant la larve se nourrit et se développe.

La cryptocécidie, dont la production n'est vraisemblablement pas limitée aux noisettes, constitue certainement un simple cas particulier d'un phénomène général, car elle ne diffère ni par son mode d'apparition, ni par sa constitution d'une galle quelconque. On doit alors se demander si une galle joue vis-à-vis de son hôte un rôle nécessaire. La galle n'est qu'une prolifération provoquée par la ponte, elle enveloppe et enferme l'œuf, puis la larve : celle-ci subit la galle plutôt qu'elle n'en profite. L'hyperplasie du tissu végétal est capable d'étouffer la larve, et j'ai lieu de penser que cet accident a dû et doit se produire fréquemment. Nous voyons surtout, actuellement, les cécidies qui, n'ayant pas empêché la larve de vivre, ont laissé s'établir une adaptation. Mais l'origine de la persistance des larves gallicoles tient, sans nul doute, à ce que la production gallaire n'a pas tué la larve et non à ce que la galle nourrit et protège la larve.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la présence du brome à l'état normal dans les organes de l'homme*. Note de M. **A. Labat**, présentée par M. A. Gautier.

Cette question, en apparence résolue depuis longtemps, n'a pas, en réalité jusqu'ici, reçu de réponse définitive, car la plupart des auteurs qui s'en sont occupés ont eu surtout en vue de rechercher le brome, soit dans les aliments, soit dans les excreta, soit dans des organes animaux.

Seuls, Jacob Justus [1] et E. Pribram [2] ont directement abordé le problème de la présence du brome dans les organes de l'homme ; mais leurs techniques, abondantes en causes d'erreur et aboutissant à la mise en œuvre de réactions non spécifiques, ne sont pas plus faites pour accréditer les affirmations du premier que les négations du second.

Pour trancher le différend et caractériser le brome d'une façon indiscutable, nous avons utilisé : 1° une modification personnelle de la réaction de Swarts-Baubigny et 2° la réaction de Denigès et Chelle :

Les matières, pulpées, desséchées, pulvérisées et mélangées avec le dixième de leur poids à l'état frais de magnésie calcinée bien exempte de brome, sont calcinées, selon les indications de Geneuil [3], dans une capsule de platine, inclinée suivant un angle de 30° à 40° environ au-dessus d'une flamme de gaz. Les cendres obtenues sont épuisées par suffisamment d'eau bouillante pour faire 100^{cm^3} de liquide. La solution, additionnée de 1^g d'alun de fer, est placée dans un ballon de 300^{cm^3} et distillée de façon à recueillir 55^{cm^3} de liquide; tout l'iode est entraîné par la vapeur d'eau et peut être caractérisé et dosé dans le distillat. Le résidu, non filtré, est refroidi, additionné de 1^g de dichromate de potasse et de 5^{cm^3} de SO^4H^2 pur. On obture le ballon avec un bouchon en caoutchouc muni de deux tubes, l'un amenant au sein du liquide un courant d'air ayant déjà traversé une solution témoin de fluorescéine, et le second entraînant les vapeurs dans 5^{cm^3} d'eau additionnée de $0^{cm^3},1$ de solution alcoolique de fluorescéine à $0^g,25$ pour 1000. L'entraînement se fait avec une vitesse moyenne à la trompe à eau et doit durer 1^h à 2^h environ. Si besoin est, on peut augmenter la dose de fluorescéine dans le cours de l'opération ; mais, au début, il faut se garder d'en employer plus de $0^{cm^3},1$, sous peine de masquer, par l'excès du réactif, la teinte rose due à l'éosine formée sous l'influence des plus faibles quantités de brome.

A l'aide de cette méthode, on peut facilement déceler colorimétriquement $0^{mg},03$ de brome et, à partir de $0^{mg},06$, on observe parfaitement le spectre à deux bandes de l'éosine déjà étudié par Le Royer [4]. En opérant de façon identique avec des étalons, on peut effectuer des dosages colorimétriques.

Nous avons ainsi examiné le corps thyroïde, le foie, le cœur, la rate, le rein, le cerveau, le sang et l'urine de sujets n'ayant pas suivi de médication

---

(1) Jacob Justus, *Ueber den physiologischen Brom-Gehalt des Organismus* (*Archives de Virchow*, t. XC, 1907).

(2) E. Pribram, *Recherches sur la présence du brome normal dans les organes de l'homme* (*Zeits. für physiol. Chem.*, t. XLIX, 1906, p. 457).

(3) *Applications de la magnésie calcinée légère à l'incinération des matières organiques* (Thèse de Pharmacie, Bordeaux, 1904).

(4) Le Royer, *Annalen der Chemie*, t. CCXXXVIII, p. 360.

bromurée depuis de longues années. Sur 24 corps thyroïdes mis en expérience, nous avons pu caractériser 16 fois le brome à des doses variant de $0^{mg},07$ à 3^{mg} pour 100 d'organe frais. Dans 100^{g} de foie, de cœur, de rate et de rein prélevés sur deux sujets différents, de même que sur 130^{cm^3} de sérum sanguin et le caillot correspondant, nous n'en avons point trouvé. En opérant sur 200^{g} de cerveau, nous en avons dosé de $0^{mg},015$ à $0^{mg},02$ pour 100. Toutes les urines d'adultes que nous avons examinées contenaient de 2^{mg} à 3^{mg} de brome par litre.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons appliqué la réaction plus sensible encore de Denigès et Chelle ([1]) au produit de lixiviation des cendres magnésiennes concentré à 5^{cm^3}. Pour cela, nous ajoutions à ce dernier $0^{cm^3},2$ de ClH (D = 1,18), 1^{cm^3} de SO^4H^2 concentré, 1^{cm^3} de réactif fuchsiné des auteurs et $0^{cm^3},2$ d'une solution à 10 pour 100 de CrO^4K^2; nous agitions après chaque addition et, sans refroidir, nous ajoutions 1^{cm^3} de chloroforme, puis nous agitions au moins pendant une demi-minute après avoir ajouté une goutte ou deux d'une solution étendue de bisulfite de soude pour éliminer l'iode. Nous avons pu ainsi vérifier tous les résultats énoncés plus haut.

Enfin, dans une troisième série d'expériences, nous avons utilisé intégralement la méthode d'extraction du brome de Baubigny et Rivals ([2]) et nous l'avons appliquée au corps thyroïde de l'homme. Là, encore, les résultats ont confirmé les précédents.

En résumé, nous avons examiné le rein, le foie, la rate, le cœur de quatre sujets, le cerveau de deux d'entre eux, un échantillon de sang, de nombreuses urines et 33 corps thyroïdes. Les premiers organes ne contiennent pas de brome, ou, s'ils en contiennent, c'est à doses inférieures à $\frac{1}{100}$ de milligramme pour 100. Le corps thyroïde, sauf exceptions probablement liées à des causes pathologiques, en renferme d'une façon constante; l'urine en renferme toujours.

Dans tous les cas, le brome s'est rencontré dans la glande thyroïde à doses très notablement inférieures à celles de l'iode.

D'expériences préliminaires que nous comptons poursuivre, il semble aussi ressortir que le brome a, chez l'homme, pour porte d'entrée, l'alimentation et, pour porte de sortie principale, l'urine.

Quoi qu'il en soit, nous croyons avoir montré, à l'aide de méthodes très sûres et spécifiques, que le brome, si répandu dans la nature comme l'ont

---

([1]) Denigès et Chelle, *Comptes rendus*, 18 novembre 1912.

([2]) Baubigny et Rivals, *Comptes rendus*, t. 125, p. 527 et 607.

établi les travaux de A. Gautier, de Denigès et Chelle, de Guareschi et les nôtres ([1]), existe aussi à l'état constant dans l'organisme de l'homme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la non-spécificité du zinc comme catalyseur biologique pour la culture de l'* Aspergillus niger. *Son remplacement par d'autres éléments.* Note de M. **Charles Lepierre**, présentée par M. A. Gautier.

La Note récente de M. Javillier ([2]) m'engage à présenter à l'Académie mes recherches sur ce sujet ([3]). M. Javillier conclut de ses expériences *qu'aucun des éléments étudiés n'a pu se substituer au zinc; un seul a produit, aux doses essayées, des effets nettement mesurables.* Cet élément, le cadmium, *présente avec le zinc d'étroites analogies chimiques. L'ensemble des faits*, ajoute en terminant M. Javillier, *permet de conclure à l'action spécifique du zinc, au caractère nettement physiologique de cet élément.*

Je ne saurais souscrire à cette conclusion : mes expériences démontrent, au contraire, *que le zinc n'est pas le seul élément chimique susceptible de jouer le rôle si curieux que Raulin lui a assigné.* Il me semblait étrange que le zinc fût le *seul* élément qui permît la croissance rapide ou normale de la plante; le fait devait être d'ordre plus général et d'autres éléments, à des doses variables, pouvaient peut-être, comme le zinc, exciter les échanges nutritifs, rendre plus rapide l'assimilation.

J'ai commencé par étudier la substitution intégrale du zinc, dans le liquide Raulin, par des éléments ayant avec lui des analogies. J'ai pensé que les propriétés biologiques devaient suivre la loi de Mendelejeff et je me suis adressé d'abord à deux éléments, le cadmium et le glucinium, qui n'ont jamais été signalés que je sache chez les êtres vivants. Dans une prochaine Note je ferai connaître les résultats obtenus avec le glucinium. Les analogies du cadmium et du zinc sont trop connues pour que j'insiste.

Technique. — Milieu Raulin préparé avec des produits spécialement purifiés et

---

([1]) A. Labat, *Introduction à l'étude de la présence du brome dans les organes de l'homme* (Thèse de Médecine de Bordeaux, n° 147, 1912).

([2]) *Comptes rendus*, 23 décembre 1912, p. 1551.

([3]) Ces recherches ont d'abord fait l'objet d'un pli cacheté, déposé le 13 juin 1912 à la Société chimique de France, dont je demande l'ouverture par ce courrier. Je les ai exposées à Lisbonne le 11 juillet 1912 (Communication présentée à la Société portugaise des Sciences naturelles, publiée en français dans le *Bulletin*, t. VI, fasc. 1, Lisbonne).

privés de zinc (¹). Stérilisation pendant 30 minutes à 115°, à l'autoclave. J'emploie, de préférence, des doubles boîtes en porcelaine, dont la plus grande sert de couvercle à l'autre (dimensions 18^{cm} de diamètre, soit 250^{cm^2} de superficie); j'emploie aussi de grands vases coniques d'Erlenmeyer, en verre d'Iéna, dont le fond a les dimensions précédentes. Toutes les cultures sont faites avec 500^{cm^3} de liquide sur 2^{cm} de hauteur.

Je maintiens le couvercle des boîtes légèrement soulevé pour que l'air circule, ce qui augmente *toujours* le rendement cultural. L'ensemencement se fait avec des cultures sporulées de *Sterigmatocystis nigra*, cultivé depuis deux ans sur milieux sans zinc, ni cadmium, culture à 34°-35° dans la chambre-étuve. Après lavage et séchage à poids constant, on pèse les récoltes.

Pour le cadmium j'emploie le sulfate $3CdSO^4.8H^2O$, pur et privé de zinc (²).

Si dans le liquide Raulin on remplace le zinc par le cadmium, pour certaines doses, on obtient des cultures de même poids que dans le milieu classique Raulin à $\frac{1}{100\,000}$ de zinc (³) ou que dans les milieux moins zinciques de M. Javillier ($\frac{1}{1\,000\,000}$ à $\frac{1}{10\,000\,000}$). Les cultures témoins sans zinc et avec zinc permettent la comparaison. Le Tableau suivant résume quelques expériences :

Cadmium. — Volume du liquide 500^{cm^3}. 4 à 5 jours de culture. Poids des récoltes :

Témoins sans Zn, ni Cd		4,77 g	4,67 g	3,90 g	4,39 g	3,80 g		3,45 g	
Zn 1 : 1000000		7,36	6,94	—	7,54	7,70		7,42	
Par litre.									
0,001 mg cadmium	1 : 1000000000	—	—	—	—	3,82	5,16 g	—	
0,01 »	1 : 100000000	—	—	—	—	4,65	6,38	6,04	(9 j.)
0,02 »	1 : 50000000	—	—	5,57	—	—	—	—	
0,1 »	1 : 10000000	—	—	6,30	6,18	6,17	6,65	6,51	(9 j.)
0,125 »	1 : 8000000	—	—	—	—	6,32	6,80	6,60	»
0,2 »	1 : 5000000	6,23	—	6,60	—	6,63	7,11	7,25	»
0,25 »	1 : 4000000	—	—	—	—	7,15	7,30	7,19	»
0,33 »	1 : 3000000	—	—	—	—	7,29	7,46	7,40	»
0,5 »	1 : 2000000	—	—	—	—	7,72	7,58	7,45	»
1,0 »	1 : 1000000	7,55	7,70	6,90	7,57	7,66	7,60	7,31	»
2 »	1 : 500000	7,19	—	—	7,45	—	—	7,07	»
5 »	1 : 200000	6,69	—	—	—	—	5,90	6,21	»
10 »	1 : 100000	4,18	3,81	—	0,2 (19 j.)	3,71	5,56	3,12	»
20 »	1 : 50000	—	—	—	—	0,05	0,06	0,10	»
						(5 j.)	(9 j.)		

(¹) L'exposé détaillé des méthodes fera l'objet d'un Mémoire actuellement sous presse.

(²) Les traces de zinc que, par hasard, ce sel pouvait retenir ne peuvent expliquer l'influence notable de l'élément étudié, parce qu'elles seraient dans les limites des doses absolument insuffisantes.

(³) Et pas $\frac{1}{100\,000}$ comme M. Javillier le dit.

Poids des cultures. — On voit que si les doses de cadmium sont inférieures à $\frac{1}{5000000}$ ($0^{mg},2$ par litre) le poids de la récolte est *inférieur* au poids de la récolte sur zinc et au poids de la récolte normale sur cadmium; ce poids est d'autant plus petit que la dose est plus petite. A la dose de $\frac{1}{100000000}$ et même de *un billionième* les poids sont toutefois encore très nettement *supérieurs* au poids donnés par les témoins sans zinc, ni cadmium, et les cultures sporulent [1]. *Pour les doses comprises entre* $\frac{1}{5000000}$ *et* $\frac{1}{500000}$ *le poids de la récolte est maximum et se confond avec le poids des récoltes sur zinc à* $\frac{1}{1000000}$. Pour les dilutions se rapprochant de $\frac{1}{5000000}$ on observe un léger retard, le poids maximum n'étant atteint qu'après 9 à 10 jours. Pour les doses supérieures à $\frac{1}{500000}$ le cadmium devient nettement toxique et le poids de la culture diminue avec la concentration. A la dose de $\frac{1}{50000}$ le cadmium stérilise pour ainsi dire le milieu.

Sporulation. — Les cultures sur cadmium sporulent parfaitement quand la quantité de métal ne dépasse pas $0^{mg},2$ à $0^{mg},3$ par litre ($\frac{1}{3000000}$ à $\frac{1}{5000000}$); si la dose est plus élevée les conidies ne se forment plus; c'est ainsi qu'aux doses de $\frac{1}{500000}$ ou $\frac{1}{1000000}$ la plante ne sporule pas ou très lentement (25 à 30 jours), *bien que la plante ait rapidement atteint le maximum de poids, égal à celui des milieux zinciques.*

L'*Aspergillus* se montre donc plus sensible au cadmium qu'au zinc, comme le prouvent les chiffres suivants :

	Zinc (Javillier).	*Cadmium* (Lepierre).
Doses insuffisantes.........	$< \frac{1}{10000000}$	$< \frac{1}{5000000}$
Doses utiles ou indifférentes (poids maximum).......	$\frac{1}{10000000}$ à $\frac{1}{25000}$	$\frac{1}{5000000}$ à $\frac{1}{500000}$
Doses toxiques............	$> \frac{1}{25000}$	$> \frac{1}{500000}$

L'analyse démontre que le cadmium est fixé par la plante.

M. Javillier reconnaît du reste que le cadmium, à la dose de un dix-millionième, a augmenté le poids de la récolte dans la proportion de 1 à 2,7. Je ferai remarquer *que ce rapport* 2,7, *obtenu par M. Javillier avec le cadmium, est précisément le même que cet auteur a obtenu en* 1908 *en comparant les cultures témoins et les cultures zinciques* [2].

En résumé, le cadmium remplace parfaitement le zinc dans le milieu Raulin et joue comme lui un rôle énergétique remarquable dans la rapide croissance du *Sterigmatocystis nigra*. Il ne s'agit pas d'une suppléance rela-

---

(1) A la dose de $0^{mg},01$ par litre le cadmium produit encore en plus 3^g à 4^g de substance vivante, c'est-à-dire 300000 à 400000 fois son poids.

(2) JAVILLIER, *Thèse*, 1908, p. 61.

tive semblable à celle du potassium par le rubidium. Le zinc ne joue donc pas le rôle d'élément catalyseur spécifique que lui prête M. Javillier. Il peut être remplacé par d'autres éléments présentant avec lui des analogies chimiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Activité de la sucrase de Kôji en présence de divers acides.* Note de M. **Gabriel Bertrand** et M. et Mme **Rosenblatt**, présentée par M. Roux.

Les expériences que nous avons publiées sur les diastases extraites de la levure et de l'*Aspergillus niger* ont montré que non seulement la concentration en ions hydrogène la plus favorable à l'hydrolyse conditionnée par la sucrase varie d'une manière importante avec la nature de l'acide ajouté, mais qu'il peut y avoir, pour un même acide, des concentrations optima en ions hydrogène notablement différentes, suivant l'origine de la substance diastasique [1].

Ainsi, en se servant de l'acide acétique, la concentration en ions hydrogène la plus favorable à l'action diastasique correspond à une addition, au milieu supposé neutre à l'hélianthine, de $\frac{1}{50}$ de molécule-gramme d'acide par litre avec la sucrase d'*Aspergillus*, et seulement de $\frac{1}{300}$ de molécule-gramme avec la sucrase de levure. En poids absolus, cela fait respectivement $1^g,2$ et $0^g,2$ d'acide acétique par litre.

Nous avons, depuis, trouvé un nouveau type de sucrase végétale dont le maximum d'activité s'exerce, non plus en présence d'une proportion notable d'acide libre, mais à une concentration en ions hydrogène très voisine de celle qui correspond à la neutralité à l'hélianthine.

Ce nouveau type de sucrase végétale était contenu dans une préparation extraite du Kôji du Japon et connue dans le commerce sous le nom de *takadiastase* [2]. Elle accompagne, dans le Kôji, comme on le sait depuis les recherches d'Atkinson et d'autres, une amylase, une dextrinase, une maltase, une protéase, etc.

La préparation dont nous nous sommes servis était pour ainsi dire entièrement soluble dans l'eau ; elle renfermait 7,7 pour 100 de cendres et pos-

---

(1) *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 1515, et t. 154, 1912, p. 837.

(2) Le Kôji est une culture d'*Aspergillus orizæ* sur des grains de riz décortiqués et partiellement cuits; il renferme une certaine proportion de cellules de levure. La préparation commerciale proviendrait, au contraire, d'une culture pure de la mucédinée.

sédait une alcalinité à l'hélianthine correspondant à $0^{cm^3},64$ d'acide chlorhydrique normal pour 1^g. Dans chacune des expériences que nous avons faites, nous avons employé 5^{cm^3} d'une solution de $0^g,015$ de takadiastase dans l'eau pure, c'est-à-dire une quantité dont la saturation à l'hélianthine aurait exigé $0^{cm^3},96$ d'acide $\frac{N}{100}$.

Nous avons fait réagir cette quantité sur $1^g,5$ de saccharose dissous dans 80^{cm^3} d'eau pure et additionné de $0^{cm^3},5$ de toluène, à la température de + 28° pendant 24 heures. Le saccharose avait été purifié par nous à un point tel que la quantité mise en jeu dans chaque expérience ne pouvait masquer guère plus de $0^{cm^3},01$ d'acide $\frac{N}{100}$ vis-à-vis de l'hélianthine.

Dans ces conditions nous avons trouvé, à l'aide de séries d'expériences et de leur représentation graphique, que le maximum d'activité hydrolysante avait lieu en présence de :

			cm³
Acide	benzènesulfonique	$\frac{N}{100}$	0,91
»	chlorhydrique	»	0,92
»	acétique	»	0,85
»	lactique	»	0,95
»	sulfurique	»	0,90
»	oxalique	»	0,86
»	tartrique	»	0,88

c'est-à-dire, en comparant ces résultats avec les chiffres d'alcalinité de la préparation diastasique et du saccharose donnés plus haut, dans des solutions neutres ou plutôt très légèrement alcalines à l'hélianthine (¹).

On remarquera, en mettant en parallèle nos expériences sur les sucrases de levure et d'*Aspergillus niger* avec celles sur la sucrase de Kôji, que nous avons pris dix fois moins de saccharose dans les dernières. C'est parce que, en raison du nombre des expériences nécessaires pour arriver à une bonne approximation, il aurait fallu une trop grande provision de matière sucrée, difficile à obtenir pure. Nous avons, néanmoins, en vue de raccorder les nouvelles expériences avec les précédentes, recommencé deux séries de déterminations avec 15^g de sucre au lieu de $1^g,5$, toutes les autres conditions restant les mêmes. Nous avons trouvé alors que l'activité hydrolysante de la sucrase de Kôji était la plus grande en présence de :

(¹) On trouvera les résultats obtenus avec d'autres acides et quelques sels dans le Mémoire détaillé qui paraîtra ultérieurement.

Acide chlorhydrique $\frac{N}{100}$	....	$^{cm^3}$ 1,05
» acétique »	....	1,10

Si l'on déduit de ces chiffres $0^{cm^3},10$ à $0^{cm^3},15$ pour la saturation des 15^g de saccharose, on retombe sur des concentrations égales ou à peine supérieures à celles qui ont été obtenues dans les solutions moins sucrées.

Nous n'insisterons pas ici sur la différence des concentrations en ions hydrogène qui, suivant qu'on ajoute un acide ou un autre, déterminent le maximum de vitesse de l'hydrolyse du sucre par la diastase du Kôji. Étant données les proportions extraordinairement petites d'acides qui suffisent à modifier dans ce cas la vitesse de la réaction, les mesures sont très délicates et l'on ne saurait, dans la partie de la courbe qui exprime la marche de l'hydrolyse au voisinage de son maximum de vitesse, atteindre un degré d'approximation suffisant pour étayer une argumentation solide. Malgré la sensibilité et la précision des méthodes de mesure utilisées, on évolue dans une zone de variations trop étroite pour que l'on puisse assigner une place rigoureusement exacte à chacun des acides essayés. Nous pensons toutefois que les conclusions générales rappelées au commencement de cette Note s'appliquent aussi bien à la sucrase de Kôji qu'aux deux précédentes; ce qu'il faut retenir de nos nouvelles expériences, c'est donc surtout la grande différence des concentrations en ions hydrogène qui déterminent la vitesse maxima de chacune des trois sortes de sucrases.

En résumé, à la limite d'erreur près de nos expériences, limite certainement inférieure à $0^{mg},5$ pour 1000 calculée en acide acétique, on peut dire que la sucrase de Kôji présente son activité maxima dans les solutions où la concentration en ions hydrogène est voisine ou même très légèrement inférieure à celle qui correspond à la neutralité à l'hélianthine. Elle se distingue nettement, sous ce rapport, des sucrases de levure et d'*Aspergillus niger* qui, elles, fonctionnent le mieux en présence d'une acidité très notable vis-à-vis du même indicateur coloré.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation de l'urée par deux moisissures.* Note de M. **R. Fosse**, présentée par M. E. Roux.

Les travaux de Bécamp, Ritter, Hofmeister, Hugounenq, n'ayant pu réussir à faire admettre la production artificielle de l'urée par oxydation de

l'albumine, on a dû recourir, pour établir la théorie actuelle de l'uréogenèse, aux aptitudes aussi puissantes que variées des diastases.

Le carbonate d'ammoniaque, déchet minéral de la combustion, serait élevé à l'état organique d'urée par une diastase, encore inconnue, qui produirait, avec des rendements très élevés, cette déshydratation, obtenue seulement, jusqu'ici, *in vitro*, d'une manière très limitée, à l'autoclave sous des pressions considérables et au-dessus de 100°.

Nous avons démontré l'exactitude des résultats de Bécamp et découvert, en outre, deux sources insoupçonnées d'urée, produites par l'oxydation artificielle, en présence d'ammoniac, soit de la glycérine, constituant des corps gras, soit des aliments que l'organisme consomme le plus abondamment : les hydrates de carbone ([1]).

De là, résulte : que les trois principales classes de matériaux carbonés des êtres vivants peuvent participer à l'uréogenèse ; qu'une importante relation doit vraisemblablement lier la glycogenèse à l'uréogenèse et, qu'enfin, le *principal facteur* de cette dernière fonction est susceptible d'être attribué à un processus d'oxydation et non, selon la théorie régnante, à un phénomène diastasique, en étroite dépendance de la vie.

L'urée, que nous avons formée, en dehors de toute influence vitale, par oxydation du sucre et de l'ammoniac, peut être également créée par la cellule vivante des moisissures aux dépens de ces mêmes substances.

Expérience. — On broie, avec 50g d'acide acétique, 500g du mycélium, récolté à la surface du liquide de Raulin ensemencé spontanément, conservé à l'étuve dans des cuvettes photographiques.

Le suc d'expression est distillé dans le vide au bain-marie; le produit sirupeux précipité par l'alcool; la solution évaporée à sec sous pression réduite et le résidu épuisé par l'acide acétique. La liqueur, additionnée de xanthydrol, est abandonnée pendant deux jours dans un endroit frais. Le dépôt, traité par une lessive alcaline bouillante, lavé à l'alcool froid, est épuisé finalement par un peu de pyridine à l'ébullition. L'urée di-xanthylée qui s'en sépare est soumise à une nouvelle cristallisation.

Chauffée, en tube étroit, dans la vapeur d'oxyde de phényle maintenu bouillant (+ 261° corrigé), elle conserve sa couleur primitive et l'état solide quelques minutes, puis se ramollit, se colore et fond, avec décomposition, en un liquide brun. Ce résultat est atteint après 8 à 9 minutes.

Les diverses manipulations nécessitées pour purifier le faible dépôt formé et le séparer des liqueurs acétique, alcaline et alcoolique, sont

---

([1]) *Comptes rendus*, t. 154, p. 1187-1448.

presque impraticables par filtration. Elles ont pu être exécutées sans difficultés au moyen des excellentes centrifugeuses de M. Jouan.

L'urée a été caractérisée également dans le suc cellulaire de *l'Aspergillus niger*, ayant ou non sporulé, cultivé aseptiquement, à 37°, dans des ballons, sur liquide Raulin, ensemencé avec les spores de cultures pures que nous devons à la bonté de M. le Dr Calmette.

Expérience. — Le suc d'expression de 910g de mycélium ainsi formé, broyé avec 100cm³ d'acide acétique, est concentré dans le vide, et le produit repris par l'alcool. L'enduit visqueux, laissé par évaporation de la solution, traité par l'acide acétique cristallisable, dépose des cristaux de *mannite*, dont on connaît l'existence dans les moisissures (Müntz-Bourquelot).

En précipitant l'urée par la méthode précédente, nous avons isolé, après une seule cristallisation dans un peu de pyridine, 0g,07 d'uréine, dont la fusion-décomposition dans la vapeur d'oxyde de phényle était complète après 4 minutes seulement de chauffage.

Le même résultat positif a été constaté pour le suc cellulaire de *l'Aspergillus niger* développé sur le milieu Raulin, modifié par la substitution au nitrate d'ammoniaque de la quantité équivalente de chlorhydrate.

Le Penicillium Glaucum contient également de l'urée dans ses cellules, ainsi que nous avons pu le constater sur une certaine quantité de ce végétal que M. Massol a eu l'obligeance de récolter pour nous à l'Institut Pasteur de Lille.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Dédoublement diastasique des glucosides et des galactosides.* Note de M. H. **Bierry**, présentée par M. Dastre.

Em. Fischer a vu que les deux méthyl-*d*-glucosides, dont l'un avait été obtenu par lui et l'autre isolé à l'état cristallisé par A. van Ekenstein, se comportaient très différemment vis-à-vis de l'action des ferments : l'un était attaqué par la macération de levure et respecté par l'émulsine, l'autre était dédoublé par l'émulsine et résistait à l'extrait de levure. Il appela α le premier, et β le second de ces méthyldérivés du *d*-glucose.

A la suite de ces expériences les alcooldérivés découverts par Fischer furent systématiquement soumis à l'action de la levure et de l'émulsine et rangés dans la série α ou la série β suivant qu'ils étaient attaqués par l'une ou par l'autre source de diastases. Ainsi la forme stéréochimique des alcooldérivés fut déterminée par une hydrolyse de choix avec les enzymes : les α et β-méthyl-*d*-glucosides devenant le pivot de cette classification.

Les recherches de C. Tanret sur la multirotation des sucres ont montré qu'on devait distinguer deux variétés de *d*-glucose : l'une ayant un pouvoir rotatoire de + 110° environ, l'autre de + 20° environ. Les deux formes α et β sont instables en solution dans l'eau et s'acheminent toutes deux vers la forme ε qui est stable et possède un pouvoir rotatoire de + 52°,5. A la suite des travaux de Fischer et E.-F. Armstrong, C. Tanret, Maquenne, on admet que les glucosides α et β correspondent à des états isomériques du glucose contenu dans leur molécule : la variété α du *d*-glucose entrant dans la constitution des glucosides α et la variété β du *d*-glucose dans celle des glucosides β.

Em. Fischer avait attribué à l'invertine d'abord, puis à la maltase ensuite le dédoublement de l'α-méthyl-*d*-glucoside. J'ai démontré (¹) que cette diastase était différente de la maltase et j'ai proposé de lui donner le nom d'α-glucosidase pour ne rien préjuger de son action possible et probable sur les α-alcooldérivés : méthyl, éthyl, glycérine, benzyl, etc. du *d*-glucose, les β-dérivés étant, comme l'ont montré Bourquelot et Hérissey, hydrolysables par l'émulsine. A la suite de travaux récents ces derniers auteurs concluent que le ferment capable d'hydrolyser les alcoolglucosides α doit être nettement différencié et lui conservent le nom de glucosidase α (²).

Le *d*-galactose se comporte comme le *d*-glucose ainsi qu'il résulte des recherches de C. Tanret, on doit admettre que les galactosides α et β correspondent à des états isomériques différents du galactose contenu dans leur molécule.

Em. Fischer constatant que le lactose était hydrolysé par l'émulsine rangea ce biose dans la série des dérivés β, à côté des β-méthyl et éthyl-*d*-galactosides attaqués parallèlement, mais il remarqua que l'extrait de levure restait sans effet sur les α-galactosides correspondants. Depuis, les travaux de Bourquelot et Hérissey, d'E.-F. Armstrong, ont montré que l'émulsine de Fischer n'était pas un ferment unique, mais un mélange de plusieurs ferments, et qu'elle renfermait en particulier une lactase. C'est à cette dernière diastase qu'il faut attribuer le dédoublement du lactose et des β-galactosides.

Ainsi on connaît le ferment qui hydrolyse le lactose et les alcooldérivés β du *d*-galactose, mais on n'a pas démontré de façon rigoureuse l'existence d'une enzyme capable de dédoubler les alcoolgalactosides-α, enzyme qu'on

(¹) *Comptes rendus*, 26 juillet 1909, et *Recherches sur les diastases qui concourent à la digestion des hydrates de carbone*, p. 43, 47 et 270.

(²) Bourquelot et Hérissey, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 26 septembre et *de Biologie*, décembre 1912.

pourrait, par analogie avec l'α-glucosidase, désigner sous le nom de *galactosidase-α*. J'ai pensé qu'un tel ferment pourrait se trouver dans les sucs digestifs des animaux et en particulier dans le suc gastro-intestinal d'*Helix* qui, ainsi que je l'ai signalé, attaque les α et β-méthyl-*d*-glucosides. J'ai donc fait agir comparativement sur l'α et le β-méthyl-*d*-galactosides le suc digestif d'*Helix* et la macération de muqueuse intestinale de chien.

L'α-méthyl-*d*-galactoside a été obtenu par la méthode de Fischer. J'ai utilisé pour la préparation du dérivé β l'action, en présence de potasse, de sulfate de méthyle en solution aqueuse [1]. On obtient ainsi du β-méthylgalactoside sans mélange d'α-dérivé. L'apparition du galactoside-α dans l'expérience de Fischer est donc due, comme l'admettent Kœnigs et Knorr, à l'influence isomérisante de HCl sur son isomère.

Le suc digestif d'*Helix pomatia* dédouble entièrement les α et β-méthyl-*d*-galactosides. L'hydrolyse du dérivé β est toutefois un peu plus rapide, les conditions étant les mêmes, que celle du dérivé α. La macération de muqueuse intestinale du chien, qui cependant dédouble le lactose, n'hydrate pas les méthylgalactosides. Cette macération a été faite soit dans l'eau fluorée, soit dans l'eau distillée à la glacière en présence de thymol et de toluol; dans ce dernier cas elle était filtrée sur bougie Berkefeld avant d'être mise en contact avec les galactosides. Par l'emploi de flacons témoins contenant de la macération bouillie et non bouillie, on se mettait en garde contre les apports possibles de sucre par la muqueuse elle-même.

Rapprochons ces faits de faits déjà connus, on voit que le suc digestif d'*Helix* hydrolyse non seulement les dérivés β du *d*-galactose : β-méthylgalactoside, lactose, acide lactobionique et ses sels, lactosazone, lactose-urée [2], etc., mais aussi les α-dérivés. On sait aussi que la lactase retirée des amandes attaque le lactose et les β-galactosides, mais reste inactive sur l'isolactose et le lactobionate de calcium, tandis que la lactase du kéfir est susceptible d'hydrolyser le lactose, les β-galactosides et aussi l'isolactose (Fischer et E.-F. Armstrong). La lactase retirée de l'intestin du chien paraît beaucoup plus spécifique dans son action, en effet cette diastase n'attaque que les dérivés du galactose; parmi les dérivés de ce sucre elle n'attaque que les stéréoisomères β; et encore parmi ces dérivés, elle peut encore faire un choix très restreint.

---

(1) Maquenne avait déjà indiqué ce mode de préparation pour le β-méthyl-*d*-glucoside. J'ai appliqué ce procédé à la préparation des β-méthyl dérivés de plusieurs sucres aldéhydiques, j'aurai à revenir sur cette question.

(2) Bierry et Giaja, *Comptes rendus*, 27 juillet 1908. — Bierry et Ranc, *Id.*, 13 mai 1910.

M. G. DE FONTENAY adresse une lettre relative à la réclamation de priorité formulée par M. *Darget* dans la précédente séance.

(Renvoi aux Commissaires précédemment nommés, MM. Dastre et Bouty.)

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

Ph. v. T.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 13 JANVIER 1913.

Ministère de l'Instruction publique. *Mission du* SERVICE GÉOGRAPHIQUE DE L'ARMÉE, *pour la mesure d'un arc de méridien équatorial en Amérique du Sud, sous le contrôle scientifique de l'Académie des Sciences*, 1899-1906. Tome VI. Fascicule 1 : *Ethnographie ancienne de l'Équateur*, par R. VERNEAU et P. RIVET. Paris, Gauthier-Villars, 1912; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Darboux.)

Lettre de Henri Poincaré à Monsieur G.-B. Guccia, Directeur des *Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, au sujet de son dernier Mémoire :* « Sur un théorème de Géométrie », paru dans les *Rendiconti*, t. XXXIII (1er semestre 1912), p. 375-407, le 27 juin 1912. L'enveloppe de cette lettre porte le timbre postal de « Paris, 9 décembre 1911 ». Palerme, photos V. Lo Cascio; 1 fasc. in-8°; tiré à 10 exemplaires seulement. (Présenté par M. Darboux. Hommage de M. G.-B. Guccia.)

Mémoires sur l'électricité et l'optique, par A. POTIER, publiés et annotés par A. BLONDEL, avec une Préface de HENRI POINCARÉ, Membre de l'Académie française et de l'Académie des Sciences. Paris, Gauthier-Villars, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

Recherches sur la constitution chimique de la spartéine, par MM. CHARLES MOUREU, Membre de l'Institut, et AMAND VALEUR. (Extr. des *Annales de Chimie et de Physique;* octobre et novembre 1912.) Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

LEONHARDI EULERI *Commentationes analyticæ ad theoriam integralium ellipticorum pertinentes*, edidit *Adolf Krazer*. Volumen prius. (LEONHARDI EULERI OPERA OMNIA *sub auspiciis Societatis scientiarum naturalium Helveticæ edenda curaverunt* FERDINAND RUDIO, ADOLF KRAZER, PAUL STÄCKEL. Serie I : *Opera mathematica*. Volumen XX.) Leipzig et Berlin, B.-G. Teubner, 1912; 1 vol. in-4°. (Acquis par voie de souscription.)

Ministère de l'Agriculture. Direction de l'Hydraulique et des Améliorations agricoles. *Rapport sur l'exploration souterraine hydrologique des Pyrénées en* 1908, par M. E.-A. MARTEL. (Extr. des *Annales;* fasc. 38). — *Rapport sur la seconde Mission pour l'exploration des Pyrénées souterraines,* juillet-août 1909; par M. E.-A. MARTEL. (Extr. des *Annales;* fasc. 40). Paris, Imprimerie nationale, 1910-1911; 2 fasc. in-4°. (Présenté par M. De Launay.)

The iron ores of Missouri, by G.-W. CRANE. (*Missouri Bureau of Geology and Mines;* 2e série, t. X.) Jefferson City, Missouri, s. d.; 1 vol. in-8°.

Report of the Chief Astronomer for the year ending march 31, 1910; t. I. Ottawa, 1912; 1 vol. in-8°.

Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino; 2e série, t. LXII. Turin, 1912; 1 vol. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 20 JANVIER 1913.

Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale. *Statistique générale de la France : Statistique du mouvement de la population;* nouvelle série, t. I, années 1907-1910. Paris, Imprimerie nationale, 1912; 1 vol. in-4°.

Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, prince souverain de Monaco, publiés sous la direction de M. JULES RICHARD. — Fascicule XXXVII : *Mollusques provenant des Campagnes de l'*Hirondelle *et de la* Princesse-Alice *dans les mers du Nord,* par PH. DAUTZENBERG et H. FISCHER; avec 11 planches. — Fascicule XXXVIII : *Copépodes parasites des Poissons et des Échinides provenant des Campagnes scientifiques* (1886-1910), par ALEXANDRE BRIAN; avec 12 planches. — Fascicule XXXIX : *Pyrosomes et Appendiculaires provenant des Campagnes de l'*Hirondelle *et de la* Princesse-Alice (1885-1910), par PAUL KRÜGER; avec 2 planches et 1 carte. — Fascicule XL : *Exploration du Nord-Ouest du Spitzberg entreprise sous les auspices de S. A. S. le Prince de Monaco par la Mission Isachsen.* Ire Partie, par GUNNAR ISACHSEN; avec 25 planches et 3 cartes. Imprimerie de Monaco, 1912; 2 vol. et 2 fasc. in-4°. (Hommage de S. A. S. le Prince de Monaco.)

JAC. BERZELIUS. *Lettres* publiées au nom de l'Académie royale des Sciences de Suède, par H.-G. SÖDERBAUM. II. *Correspondance entre Berzelius et Sir Humphry Davy* (1808-1825). Upsal, Almquist et Wiksell, 1912; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)

M. O. LEHMANN, Correspondant récemment nommé dans la Section de Minéralogie, fait hommage à l'Académie, pour sa Bibliothèque, de la série des Mémoires qu'il a publiés, notamment sur les cristaux liquides; 20 fasc. de divers formats.

Les prix Nobel en 1911. Stockholm, Imprimerie royale, P.-A. Norstedt et fils, 1912; 1 vol. in-8°.

Materialen für eine wissenschaftliche Biographie von Gauss, gesammelt von F. KLEIN und M. BRENDEL. Heft II. C.-F. GAUSS : *Fragmente zur Theorie des arithmetisch-geometrischen Mittels aus den Jahren* 1797-1799; herausgegeben und erläutert von L. SCHLESINGER. Heft III. *Ueber Gauss' Arbeiten zur Funktionentheorie,* von L. SCHLESINGER. Gœttingue, 1912; 2 fasc. in-8°. (Présenté par M. Émile Picard.)

L'eruzione Etnea del 1910, per P. Vinassa de Regny, A. Riccò, S. Arciadiacono, F. Stella Starrabla, L. Taffara, O. de Fiore. Catane, 1912; 1 vol. in-4°. (Présenté par Ph. van Tieghem.)

Die Arbeiten des Königl. preussischen aeronautischen Observatoriums bei Lindenberg im Jahre 1911; Bd. VII. Mit 9 im Text gedruckten Abbildungen und 2 Tafeln; herausgegeben von Richard Assmann, Director. Brunswick, 1912; 1 vol. in-4°.

Recherches expérimentales sur le timbre des voyelles françaises, par Jean Poirot. (*Acta Societatis scientiarum Fennicæ;* t. XLII, n° 2.) Helsingfors, 1912; 1 fasc. in-4°.

La réforme du Calendrier : Le Calendrier universel, par Paul Delaporte; Préface de Camille Flammarion. Paris, H. Le Soudier, 1913; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Les chutes d'eau de France et leur utilisation, par Édouard Payen. (Extr. de l'*Économiste français* du 11 janvier 1913, p. 43 et 44.) Paris, imp. Chaix; 1 feuille in-4°.

Annales de l'Institut polytechnique du Don du Césarévitch Alexis à Novotcherkassk; t. I, année 1912. Novotcherkassk; 1 vol. in-4°.

Estados Unidos Mexicanos. *Boletin de la Direccion general de Estadistica;* n° 1. Mexico, 1912; 1 fasc. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 30 décembre 1912.)

Note de M. *Guillaume de Fontenay*, Action des encres sur la plaque photographique :

Page 1610, note (1), *au lieu de* 11 janvier 1911, *lire* 11 janvier 1909.

(Séance du 6 janvier 1913.)

Note de M. *Pierre Kennel*, Contribution à l'étude des fonctions des grands tentacules des Limaces rouges (*Arion rufus*) :

Page 87, ligne 2 en remontant, *au lieu de* qui en justifient la paternité, *lire* qui en justifient la pérennité.

Page 90, ligne 9, *au lieu de* la teneur en calories, *lire* la teneur en vapeur d'eau.